N° D'ORDRE : 11
Série U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

ALBERT M. AMUAT

BACHELOR OF SCIENCES DIPLÔMÉ DU POLYTECHNIC INSTITUTE DE BROOKLYN NEW-YORK

1re THÈSE : *a)* **Etude sur les acylhydrazinoanthraquinones.**

b) **Contribution à l'étude des anthraquinonylhydrazones.**

2me THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 13 JUIL *1923 devant la Commission d'examen.*

MM. GAULT, *Président*
VLÈS, *examinateurs*
STAEHLING,

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

1923

N° D'ORDRE : 11
Série U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

ALBERT M. AMUAT

BACHELOR OF SCIENCES DIPLÔMÉ DU POLYTECHNIC INSTITUTE DE BROOKLYN NEW-YORK

1re THÈSE : *a)* **Etude sur les acylhydrazinoanthraquinones.**

b) **Contribution à l'étude des anthraquinonylhydrazones.**

2me THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 13 JUIL *1923 devant la Commission d'examen.*

MM. GAULT, *Président*
VLÈS, } *examinateurs*
STAEHLING, }

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

1923

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	P. MULLER,	Professeur de Chimie générale et de Chimie physique.
Doyen honoraire	E. BATAILLON.	
Professeurs....	A. DENJOY,	Mathématiques générales.
	G. VALIRON,	Calcul différentiel et intégral.
	H. VILLAT,	Mécanique.
	M. FRÉCHET,	Analyse supérieure.
	E. ESCLANGON,	Astronomie.
	P. WEISS,	Physique générale.
	H. OLLIVIER,	Physique générale.
	E. ROTHÉ,	Physique du Globe.
	L. HACKSPILL,	Chimie minérale.
	H. GAULT,	Chimie organique.
	E. TOPSENT,	Zoologie et Anatomie comparée
	C. HOUARD,	Botanique.
	E. TERROINE,	Physiologie générale.
	J. de LAPPARENT,	Pétrographie.
	M. GIGNOUX,	Géologie et Paléontologie.
	E. CHATTON,	Biologie générale.
	E. BAUER,	Physique mathématique.
	E. CORNEC,	Chimie appliquée.
	H. LABROUSTE,	Physique du Globe.
	G. RIBAUD,	Physique générale.
	F. VLÈS,	Physique biologique.
Secrétaire	A. RENARD.	

A mes chers Parents.

Témoignage de profonde reconnaissance.

Ce travail a été exécuté à l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse pendant les années 1921/1922 et 1922/1923, sous la direction de M. le professeur BATTEGAY.

Je remercie tout particulièrement M. BATTEGAY *des précieux conseils qu'il m'a donnés et de l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.*

Je me fais en même temps un devoir de rappeler la mémoire de feu M. NOELTING, *qui, durant la dernière année de sa vie, a bien voulu s'intéresser à mes recherches.*

La partie physico-chimique (spectrophotométrie) a été exécutée au laboratoire de Physique biologique de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

Je tiens à joindre ici l'expression de ma gratitude envers M. le professeur VLÈS *pour l'accueil si bienveillant qu'il m'a fait et pour m'avoir si aimablement initié dans ce genre de travail.*

INTRODUCTION

L'importance considérable de certaines acylaminoanthraquinones comme colorants à cuve industriels (colorants Algol) nous a incités à entreprendre l'étude des dérivés acylés correspondants des hydrazinoanthraquinones.

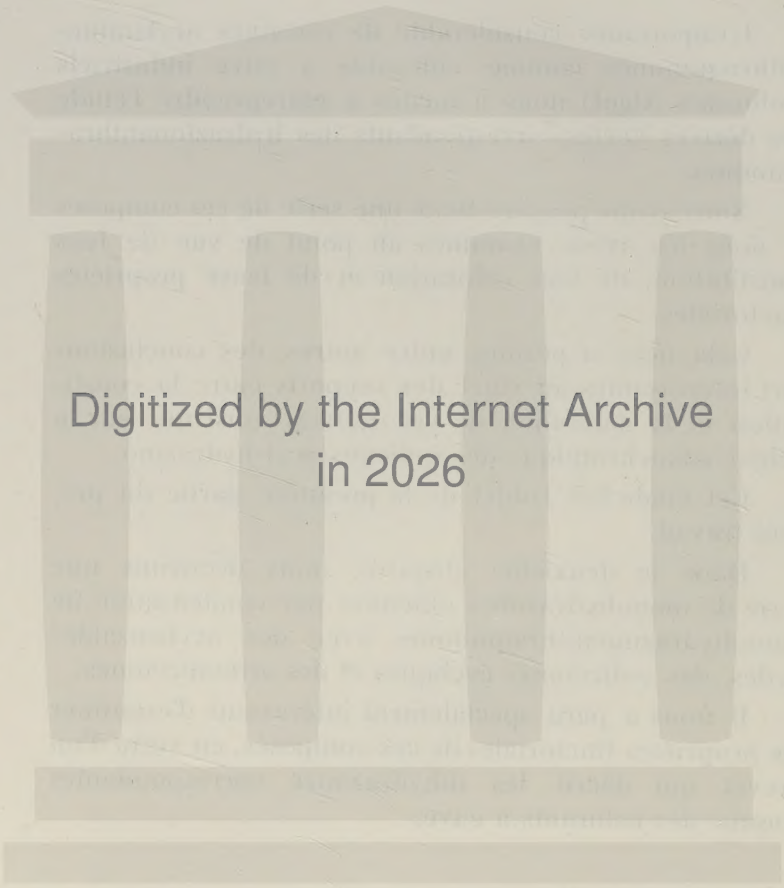
Nous avons préparé toute une série de ces composés et nous les avons examinés au point de vue de leur constitution, de leur coloration et de leurs propriétés tinctoriales.

Cela nous a permis, entre autres, des conclusions fort intéressantes au sujet des rapports entre la constitution et la coloration de ces dérivés, ainsi que sur la valeur auxochromique des radicaux acyl-hydrazino.

Cet étude fait l'objet de la première partie du présent travail.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons une série de monohydrazones obtenues par condensation de monohydrazinoanthraquinones avec des oxybenzaldéhydes, des α-dicétones cycliques et des orthodicétones.

Il nous a paru spécialement intéressant d'examiner les propriétés tinctoriales de ces composés, en vertu d'un brevet qui décrit les dihydrazones correspondantes comme des colorants à cuve.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548028_0002

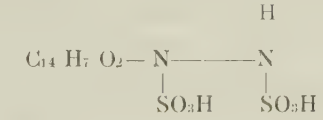
Etude sur

les Acylhydrazinoanthraquinones.

Les hydrazinoanthraquinones.

Les deux monohydrazinoanthraquinones qui dérivent de l'anthraquinone en substituant un atome d'hydrogène soit en α, soit en β par le radical hydrazino ($-NH-NH_2$), ont été décrites en premier lieu dans un brevet des Etablissements F. Bayer & C[ie] [1]). Plus tard Möhlau en fit une étude scientifique [2]). Nous y trouvons la confirmation du mode opératoire de leur préparation. Elle est basée sur la réduction des sels diazonium de l'anthraquinone. Cette réduction ne peut cependant avoir lieu par le procédé habituel au moyen de sel d'étain [3]). Cet agent réducteur régénère l'aminoanthraquinone.

Il faut avoir recours à la méthode de E. Fischer qui passe par le diazosulfonate : $C_{14}H_7O_2N{=}N{-}SO_3Na$. Celui-ci peut alors être réduit en employant indifféremment le sel d'étain, l'acide sulfureux, la poudre de zinc, l'hydrosulfite. L'acide sulfureux et les bisulfites alcalins sont particulièrement avantageux. Ils permettent la séparation du terme intermédiaire répondant à l'acide anthraquinonylhydrazino-a-b-disulfonique :



respectivement au sel.

---

[1]) Brevet allemand N° 163 447. Friedl. t. 8, p. 301.

[2]) Berliner Berichte, 1912, p. 2233.

[3]) Methode de V. Meyer & Lecco. Berliner Berichte, 1883, p. 2976.

L'acide chlorhydrique dilué en sépare le chlorhydrate des hydrazinoanthraquinones.

Möhlau prépara encore ces hydrazinoanthraquinones d'après une autre méthode : par l'action de l'hydrazine sur les chloroanthraquinones [1]). La grande aptitude réactionnelle des dérivés de l'anthraquinone halogénés en α permet d'obtenir l'isomère α par une simple ébullition en milieu pyridinique. Le rendement est de 76 %. La β-chloroanthraquinone ne réagit pas dans ces conditions. Il faut opérer en tube scellé, sous pression, et on n'obtient la β-hydrazine qu'avec un rendement de 20 % de la théorie.

Ces hydrazines sont des bases dont les sels sont facilement hydrolysés par l'eau. Elles possèdent les propriétés générales des aryl-hydrazines ; elles réduisent la liqueur de Fehling ainsi que la solution ammoniacale de sel d'argent.

Auxochromie des Hydrazines.

M. Nœlting a le premier, appelé l'attention sur la valeur auxochromique du groupe hydrazine —NH—NH_2 [2]). Il a démontré que ce radical est non seulement un auxochrome, mais même un auxochrome plus puissant que le groupe —NH_2. Nous croyons utile de rappeler sommairement ses considérations :

L'hydrazine elle-même ainsi que les alcoylhydrazines sont blanches. L'arylhydrazine la plus simple, la phenylhydrazine est par contre déjà légèrement colorée. Elle est jaunâtre alors que l'aniline est incolore. Cette différence se manifeste plus encore dans les dérivés nitrés. Les nitrophenylhydrazines présentent une coloration plus intense que les nitranilines correspondantes. Ziegler a montré que lorsqu'on transforme la fuchsine en son dérivé hydrazinique, la nuance vire du rouge vers le bleu [3]). Il en est de même pour les rhodamines.

---

[1]) Berliner Berichte, 1912, p. 2244.

[2]) Contribution à la connaissance des auxochromes, Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, 1910, p. 284.

[3]) Berliner Berichte, 1887, p. 1557.

Cette exaltation de la couleur par le radical —NH—NH_2 se retrouve également dans les hydrazinoanthraquinones. Elles sont sensiblement plus colorées que les amines respectives. Il suffit de comparer l'intensité de couleur des produits qui ont été précipités en ajoutant de l'eau à leur solution dans l'acide sulfurique concentré et en neutralisant avec de l'ammoniaque [1]). Nous les obtenons ainsi à l'état amorphe et finement divisé. L'α-hydrazinoanthraquinone est alors rouge foncé tandis que l'α-amino est rouge-orangé. La β-hydrazino est orangé et la β-amino jaune-orangé.

Propriétés tinctoriales des hydrazinoanthraquinones.

Les propriétés tinctoriales des hydrazinoanthraquinones n'ont pas été relatées jusqu'à présent. Elles ne diffèrent guère de celles des aminoanthraquinones. Leur insolubilité dans l'eau est telle qu'elles ne peuvent être employées pratiquement pour la teinture directe. L'isomère α en suspension dans l'acide acétique dilué possède toutefois une solubilité encore suffisante pour provoquer sur laine et coton tanné une nuance rouge [2]). La réduction alcaline au moyen d'hydrosulfite de soude et de

---

[1]) Il est nécessaire de neutraliser après dilution afin de juger la coloration des produits obtenus.

En diluant les solutions sulfuriques des α et β aminoanthraquinones on obtient des flocons rouges et orangés des bases par suite d'une hydrolyse complète de leurs sels. Les solutions des hydrazinoanthraquinones dans l'acide sulfurique concentré donnent des flocons jaunes des sulfates lorsqu'elles sont diluées. L'eau ne décompose ceux-ci que lorsque l'acide dilué a été complètement enlevé.

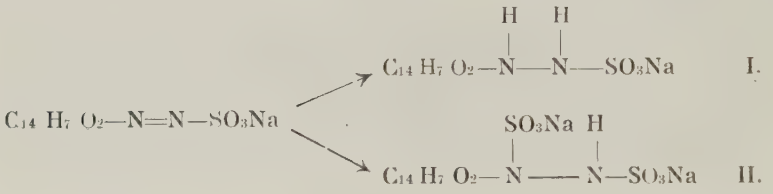
Les sels des α et β aminoanthraquinones sont pour ainsi dire blancs (Römer, Berliner Berichte, 1882, p. 1792) alors que ceux des hydrazines correspondantes sont colorés en jaune intense.

[2]) Nous avons préparé un bain de teinture en dissolvant l'hydrazine dans l'acide acétique glacial et en versant cette solution dans l'eau. Dans ces conditions la β-hydrazine est complètement précipitée.

soude caustique, permet de les mettre en solution, c'est-à-dire de les cuver. Cette dissolution alcaline se comporte comme celle des aminoanthraquinones ; elle teint bien la laine, mais elle ne possède qu'une très faible affinité tinctoriale pour les fibres végétales.

Les sulfonates des hydrazinoanthraquinones.

A part les produits de réduction des anthraquinonyldiazosulfonates mentionnés plus haut :



les acylhydrazinoanthraquinones n'ont pas été préparés jusqu'à présent.

Les hydrazinosulfonates sont également à considérer comme produits d'acylation. Le radical acyl est fourni par l'acide sulfurique. Le terme I représente le produit monoacylé, le terme II le dérivé diacylé.

Leur coloration correspond d'ailleurs aux autres dérivés acylés que nous étudierons plus loin, puisque l'introduction du radical-SO_3H dégrade légèrement la couleur des hydrazines primitives. Le disulfonate de l'α-hydrazinoanthraquinone est rouge ; son isomère β est jaune orangé.

Ces sulfonates présentent vis-à-vis des autres acylhydrazinoanthraquinones la particularité d'être solubles dans l'eau et de pouvoir être employés pour cette raison comme colorants acides pour laine. Ils ont été brevetés à cet effet par les Etablissements Fr. Bayer & Co. [1]). Ils n'ont cependant aucune affinité pour le coton, ni directement, ni en cuve.

---

[1]) Brevet allemand N° 163 447, Friedl. t. 8, p. 301.

Acylaminoanthraquinones et acylhydrazinoanthraquinones.

Toutes les autres acylhydrazinoanthraquinones sont complètement insolubles dans l'eau. Elles partagent cette propriété avec les acylaminoanthraquinones. Et en vertu de cette insolubilité, elles n'entrent pas telles quelles en ligne de compte pour la teinture directe. Elles sont à mettre préalablement et temporairement en solution. Il faut les considérer par conséquent, le cas échéant, comme colorants à cuve.

L'importance industrielle de certaines acylaminoanthraquinones, — il s'agit surtout des dérivés benzoylés — nous a amenés à entreprendre une étude systématique des composés correspondants et dérivant de l'hydrazine. Cette étude nous paraissait tout particulièrement intéressante en considérant la puissance auxochromique comparée du radical hydrazinique et du radical amino. Elle présentait en outre un attrait spécial au sujet des propriétés tinctoriales conférées à la molécule anthrahydroquinonique par le groupe benzoylamino $-NH-CO.C_6H_5$ afin d'établir si le radical benzoylhydrazino $-NH-NH-CO.C_6H_5$ possédait cette même influence. Nous avons étendu cette étude dans le même ordre d'idées à d'autres radicaux acylhydrazino et nous avons préparé ainsi les dérivés acylés suivants :

formyl, acétyl, benzoyl, phtaloyl et tétrachlorophtaloyl.

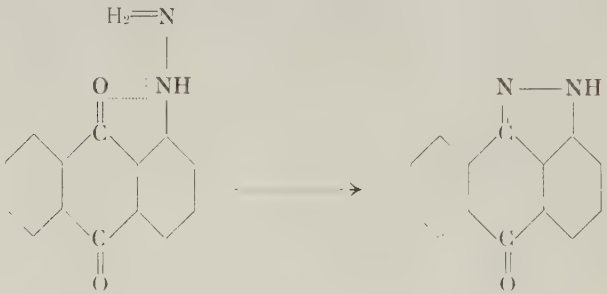
Préparation des acylhydrazinoanthraquinones.

La préparation de ces composés a lieu d'une manière générale en faisant réagir sur l'hydrazine dans un milieu indifférent, soit le chlorure d'acide, soit l'anhydride ou l'acide. Nous avons choisi l'un ou l'autre de ces réactifs suivant la facilité de l'acylation. Le chlorure d'acide agit le plus énergiquement, la réaction a généralement lieu déjà à température ordinaire. La condensation avec

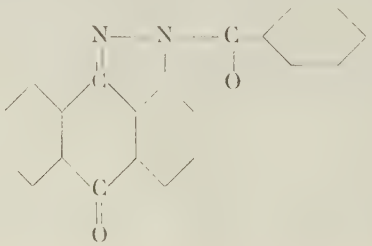
l'anhydride exige une température plus élevée. L'acide n'a pu être employé que pour la synthèse des dérivés formylés ; les autres acides tels quels n'agissent guère ou que très imparfaitement.

La β-hydrazinoanthraquinone peut être facilement acylée sans l'intervention d'une réaction secondaire.

Dans le cas de l'α-hydrazinoanthraquinone il faut cependant tenir compte de la tendance que possède ce produit de perdre les élements de l'eau. Cela tient à son édifice moléculaire qui se prête facilement à une cyclisation et qui donne naissance à un dérivé pyrazolique de la constitution suivante :

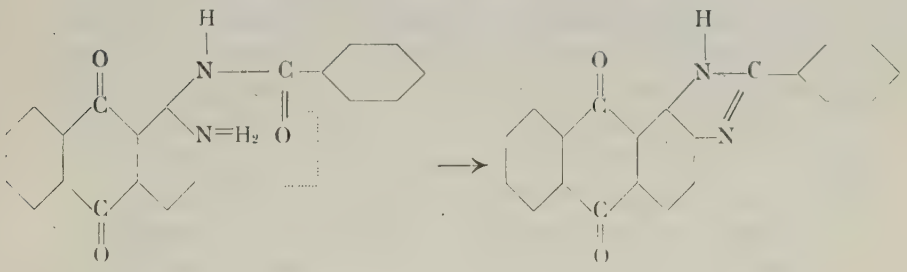


Cette déshydratation se produit surtout à haute température et elle est favorisée par la présence d'un acide fort. En opérant par exemple à basse température, c'est-à-dire vers 50°, et en employant un excès de chlorure d'acide, comme le chlorure de benzoyle, il y a formation du dérivé benzoylé normal de l'α-hydrazinoanthraquinone. Si l'on exécute cette opération à haute température (205°) il y a aussi une benzoylation, mais elle porte sur le produit cyclisé. On obtient ainsi la benzoylpyrazolanthrone.



Pour éviter la cyclisation dans ces circonstances, il faut la présence d'un agent basique qui neutralise apparemment l'acide chlorhydrique formé pendant la réaction.

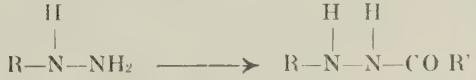
Cette formation de pyrazol est un phénomène tout-à-fait semblable à la production des imidazols observée par MM. Battegay & Claudin [1]) dans la benzoylation des orthodiaminoanthraquinones :



Ils ont également empêché cette cyclisation en benzoylant en présence d'un agent basique.

Constitution des acylhydrazinoanthraquinones.

La monoacylation des monoarylhydrazines porte, suivant une règle générale qui semble être sans exception jusqu'à présent, sur leur groupe amino-primaire ($-NH_2$) [2]).



Il a pu être établi que celui-ci réagit plus facilement que le radical amino-secondaire R—NH—. Cela est dû, sans aucun doute, à la différence de basicité de ces deux groupes. Le radical $-NH_2$ est évidemment plus basique que le groupe R—NH—; la présence du radical aryl dans ce dernier en diminuant fortement la basicité [3]). Aussi,

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de France, 1921, t. 29, p. 1028.

[2]) Die Hydrazine, par H. Wieland, p. 180.

[3]) Id. p. 20.

pour réaliser une acylation qui mène à une substitution dans le groupe acylamino :

faut-il avoir recours à des modes de préparation spéciaux [1]).

Ces acylarylhydrazines non symétriques sont douées d'une activité chimique tout-à-fait différente. Elle se manifeste spécialement vis-à-vis des aldéhydes et des cétones en donnant naissance à des hydrazones. Les dérivés symétriques —R—NH—NH—CO.R', par contre, ne peuvent se prêter à cette condensation.

Nous nous sommes rappelé ces faits à propos de l'élucidation de la constitution des acylhydrazinoanthraquinones de la présente étude. Quoique le mode d'obtention appliqué pour leur préparation ne permette guère de doute au sujet de leur constitution, nous l'avons encore confirmé tout d'abord en établissant précisément leur inertie vis-à-vis des aldéhydes et des cétones.

Nous avons une preuve supplémentaire de la constitution symétrique des acyl-α-hydrazinoanthraquinones préparées dans le fait qu'une fois acylée, l'α-hydrazine perd sa propriété de former un pyrazol par cyclisation. Enfin la méthode de MM. Moureu & Mignonac [2]) basée sur l'activité des organo-magnésiens vis-à-vis des radicaux amino et qui varie suivant qu'ils sont primaires, secondaires ou tertiaires a retenu encore notre attention. Nous en relatons quelques résultats détaillés dans la partie expérimentale et résumons ici, que ce moyen d'investigation confirme également la structure symétrique des acylhydrazinoanthraquinones préparés :

---

[1]) E. Fischer, Annalen der Chemie, 1878, p. 162.
Michaelis, Berliner Berichte, 1886, p. 2448; 1887, p. 43.
Widmann, » » , 1894, p. 2964.

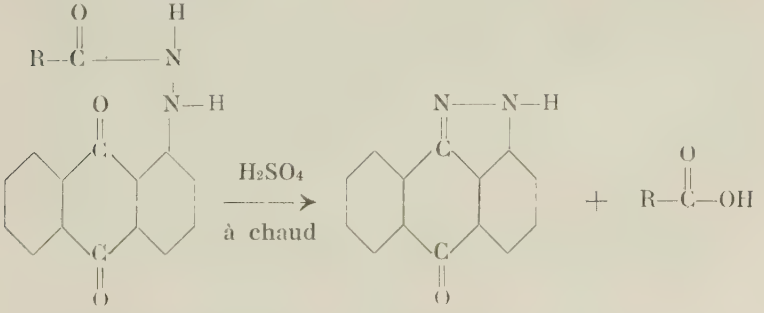
[2]) Comptes rendus, 1914, t. 158, p. 1624.

Propriétés générales des acylhydrazinoanthraquinones.

Toutes les acylhydrazinoanthraquinones dont nous avons fait la synthèse sont des corps cristallins. Leur coloration, que nous traiterons plus loin, varie du jaune à l'orangé. Elles sont toutes insolubles dans l'eau, dans l'alcool, le benzène, le toluène et autres dissolvants habituels. Elles se dissolvent par contre facilement à chaud dans la pyridine et le nitrobenzène. On constate que les acyl α-hydrazinoanthraquinones y sont en général plus solubles que les dérivés β. Pour certaines acyl α-hydrazines l'anisol et l'acide acétique glacial, les deux à chaud, constituent également de bons dissolvants.

L'acide sulfurique concentré les dissout avec une coloration rouge intense. En diluant cette solution, le composé initial est précipité à l'état de flocons amorphes. C'est sous cette forme que les différents dérivés ont été comparés dans leur coloration.

En chauffant la solution des acyl α-hydrazinoanthraquinones dans l'acide sulfurique concentré, la couleur rouge vire au jaune orangé. Cette nouvelle coloration correspond à celle qui se manifeste quand on dissout la pyrazol-anthrone dans cet acide. En diluant cette dissolution avec de l'eau on précipite en effet le dérivé pyrazolique en flocons jaune verdâtre. L'acide sulfurique provoque donc à chaud une désacylation et une déshydratation simultanées des dérivés acylés de l'α-hydrazine. La réaction se passe sans aucun doute dans le sens suivant :



Les acylhydrazinoanthraquinones donnent avec la soude ou la potasse des sels fortement colorés. Ces sels

sont solubles dans l'alcool dilué. Ils ne peuvent cependant être isolés à l'état pur. En essayant de les séparer, ils sont rapidement décomposés. L'acide carbonique de l'air reforme le produit initial. Leur coloration, très vive, varie du violet au vert. La comparaison des différents sels présente le phénomène intéressant d'une exaltation de la coloration qui va de pair avec l'augmentation du poids moléculaire du radical acyl. Nous nous rendons compte de ce fait en examinant le tableau suivant. Il semble que cette influence sur la couleur est quelque peu atténuée dans le cas des tétrachlorophtaloyles par la présence des atomes de chlore dans le noyau benzénique:

	Colorations avec KOH alcoolique.	
	dérivé α	dérivé β
formyl-hydrazinoanthraquinone	bleu	violet
acétyl- » »	bleu-verdâtre	bleu
benzoyl- » »	vert	vert bleuté
phtaloyl- » »	vert	vert
tétrachlorophtaloyl-hydrazino-anthraquinone	bleu verdâtre	bleu violacé

Nous y constatons également le fait que les sels potassiques des dérivés α sont plus fortement colorés que ceux des β, si l'on applique la graduation de l'intensité de la couleur d'après Schütze du jaune au vert.

En ajoutant à ces sels alcalins de l'hydrosulfite de soude, toutes les acylhydrazinoanthraquinones passent en solution. Elles forment alors des cuves qui sont fortement colorées en rouge-orangé. Ce traitement ne provoque aucune hydrolyse puisqu'une oxydation par un simple courant d'air régénère la substance originale.

Coloration des acylhydrazinoanthraquinones. Auxochromie du radical —NH— NH— CO.R.

Toutes les acylhydrazinoanthraquinones examinées dans la présente étude sont puissamment colorées.

L'α-hydrazinoanthraquinone benzoylée, par exemple, est jaune-orangé, son isomère β est jaune. Le fait que déjà ce dernier, avec la substitution en β, est coloré en un jaune intense est à retenir. Il indique incontestablement la valeur auxochromique très prononcée du radical —NH—NH –CO.C_6H_5.

Nous rappelons à ce propos que, si la benzoylaminoanthraquinone est fortement colorée, et à un tel point qu'elle constitue le jaune Algol WG, son isomère β par contre ne l'est pas. Celui-ci est pour ainsi dire blanc.

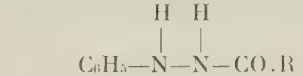
La coloration jaune de la β-hydrazinoanthraquinone benzoylée n'est pas exceptionnelle. Nous la constatons également dans les dérivés acétylé et formylé. Elle y est tout aussi prononcée et peut être comparée — aussi bien en teinte qu'en intensité — à celle de l'α-benzoylaminoanthraquinone. L'acylation de la β-hydrazinoanthraquinone par l'acide phtalique ou tétrachlorophtalique donne toutefois des composés un peu moins colorés que les précédents. Ils sont jaune-verdâtre.

Parmi les acyl-α-hydrazinoanthraquinones qui présentent en général des colorations plus foncées que les isomères β, nous trouvons également des différences. Le produit acétylé est orangé; les dérivés benzoylé et formylé apparaissent jaune-orangé; les phtaloyls sont alors franchement jaunes.

En raison de ces faits, l'on ne peut hésiter, comme dit, de ranger le radical acylhydrazino parmi les groupes auxochromes.

Conformément à l'affirmation de M. Noelting, qui considère le reste hydrazinique (—NH—NH_2) comme plus fortement auxochromique que le complexe atomique amino (—NH_2), l'on peut certainement aussi formuler que le radical acylhydrazino est un auxochrome plus puissant que le groupe acylamino.

Le fait que les acylhydrazines phényliques les plus simples, les acylphénylhydrazines:



sont blanches, ne contredit pas cette assertion. Il prouve

tout au plus que le degré du pouvoir chromophorique présenté par le chromogène phénylique est trop faible pour donner naissance à une coloration. Il suffit de comparer les nitroacylphénylhydrazines pour être édifié à ce sujet. Leurs dérivés acétylés, par exemple, sont : l'ortho jaune, le méta et le para jaune d'or. La molécule du nitrobenzène, quoique très faiblement colorée par elle-même, y joue le rôle d'un chromogène assez puissant pour déplacer la zone d'absorption jusque dans la région du spectre visible à l'œil nu.

L'anthraquinone constitue, à ce point de vue, un chromogène particulièrement intéressant et elle semble d'ailleurs spécialement indiquée pour identifier, en général, la valeur auxochromique d'un substituant quelconque. En effet, dans aucun autre chromogène l'influence sur la coloration des substituants les plus divers ne peut se manifester pour l'œil nu avec plus de netteté. Cela provient de ce que l'anthraquinone, tout en étant jaune-soufre sous forme de cristaux, apparaît parfaitement blanche à l'état de division très fine, obtenu, par exemple, en ajoutant de l'eau à sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré. Il faut évidemment comparer et examiner les dérivés substitués en question dans le même état de fine division.

Les groupements d'atomes que Witt avait tout d'abord envisagés comme radicaux auxochromes $-NH_2$ et $-OH$, et que l'on peut considérer aujourd'hui comme auxochromes typiques, manifestent déjà leur influence sur la coloration quand ils occupent la position β dans l'anthraquinone. Il existe d'autres substituants qui ne communiquent à l'anthraquinone de la couleur que lorsqu'ils y sont logés en position α. Ce sont encore des groupes auxochromes. Nous nous conformons, dans cette appréciation, à la définition du phénomène auxochromique et partageons l'avis qui a déjà été exposé par M. Battegay dans son « Etude sur l'anthraquinone »[1]). Il nous paraît intéressant de résumer ces considérations :

— —

[1]) Revue générale des Sciences pures et appliquées, 1922, Nos 17-18, p. 512.

Un radical substituant est auxochromique, soit quand il donne de la couleur au chromophore incolore, soit quand il modifie nettement la coloration déjà existante. Cette modification est caractérisée par un approfondissement de la couleur, qui la fait virer du jaune vers le vert, en passant par l'orangé, le rouge, le violet et le bleu. Tout chromogène est déterminé par un pouvoir d'absorption sélective qu'il doit à un groupe chromophore.

L'introduction d'un auxochrome ne provoque par conséquent qu'une modification *spécifique* de cette absorption. Elle donne lieu à la suppression de nouvelles radiations lumineuses qui ont une longueur d'onde (λ) plus grande que celle des radiations déjà absorbées par le chromogène original. Un chromogène incolore devient coloré si le groupe doué du pouvoir auxochromique est à même d'en déplacer la zone d'absorption au delà de la partie ultraviolette jusque dans la région visible. La coloration originale d'un chromogène est approfondie par le même phénomène, c'est-à-dire lorsque les limites d'absorption sont déplacées par le substituant dans le sens indiqué au sein de la partie visible du spectre. A côté de ce déplacement des limites de l'absorption, il peut y avoir en même temps des changements dans l'absorption préexistante.

Les chromogènes incolores qui, par l'introduction d'un seul groupe auxochrome, se colorent sont relativement rares. On peut compter l'anthraquinone au nombre de ceux-ci, car elle est, comme nous l'avons déjà dit plus haut, parfaitement blanche à l'état finement divisé.

A cet état, l'absorbtion sélective de l'anthraquinone ne porte évidemment que sur des radiations invisibles et son étude, dans la région ultraviolette, est extrêmement intéressante[1]). On constate que la dissolution alcoolique y supprime des radiations nettement localisées au voisinage le plus immédiat des premières radiations violettes, c'est-à-dire visibles. On conçoit facilement que tout substituant qui possède la moindre influence auxochromique

[1]) M. Battegay, loc. cit.

la manifestera lorsqu'il sera introduit dans l'anthraquinone.

L'anthraquinone est un chromogène d'autant plus intéressant que sa sensibilité et sa puissance varient suivant que le substituant occupe la position α ou β. L'acylamino, placé en β, est un groupe auxochrome trop faible pour provoquer un déplacement appréciable de la région des radiations absorbées vers ou dans le spectre visible; l'acylhydrazino dans le même emplacement (β) est suffisamment puissant.

Coloration des solutions sulfuriques.

Vu l'insolubilité des acylhydrazinoanthraquinones dans les solvents organiques habituels, notre étude spectrographique a dû être entreprise sur des dissolutions faites dans l'acide sulfurique à 96 %. Cela nous a amenés à comparer les solutions sulfuriques de ces différents composés.

Nous rappelons à cette occasion que l'anthraquinone s'y dissout en jaune, ainsi que l'α- et la β-aminoanthraquinone. L'acide sulfurique neutralise, dans ce cas-là, le groupe NH_2 et celui-ci, salifié, perd son influence auxochromique.

Les α et β-hydrazinoanthraquinones se comportent tout différemment. Non seulement il n'y a pas une simple salification qui trouverait son expression dans une coloration également jaune, les solutions sulfuriques sont rouge-intense et, phénomène fort curieux, la β donne une nuance rouge-violacé, donc plus foncée que celle de l'α. Les solutions sulfuriques des acylhydrazinoanthraquinones se comportent de même et n'apparaissent pas moins colorées que celles des hydrazines. Elles sont en général plus violacées et les β sensiblement plus bleues que les α. Nous donnons à ces phénomènes, qui paraissent anormaux, l'explication théorique suivante:

La coloration produite par l'action de l'acide sulfurique à 96 % sur l'anthraquinone peut être considérée comme un phénomène d'halochromie. Celui-ci se produit

généralement lorsqu'on dissout des aldéhydes et des cétones aromatiques dans l'acide sulfurique concentré. Les aminoanthraquinones se comportent de la même façon, mais elles ne peuvent donner des solutions plus fortement colorées que l'anthraquinone, puisque le groupe NH_2 y est salifié et qu'à titre auxochromique il devient inopérant.

Le groupe hydrazino est un radical basique qui se distingue nettement de l'amino. Il y a également une salification, mais elle ne répond pas à une suppression de son influence sur la couleur. On s'en rend facilement compte en comparant, d'une part, les dissolutions des trois nitranilines dans l'acide acétique glacial, décolorées par une addition d'acide sulfurique concentré ou d'acide chlorhydrique fumant et, d'autre part, celles des trois nitrophénylhydrazines correspondantes, soumises au même traitement. Ces dernières restent jaunes. Nous exprimons schématiquement les sels des nitranilines en les formulant comme des sels ammonium avec un atome d'azote pentavalent:

$$NO_2 - C_6H_4 - \overset{V.}{N}H_3A.c.$$

Les sels des nitrophénylhydrazines donnent aussi, sans aucun doute, des sels ammonium, mais, à côté de l'atome d'azote devenu pentavalent, il en reste un second atome trivalent qui continue à communiquer au radical azoté une valeur auxochromique [1]):

$$NO_2 - C_6H_4 - \overset{III.}{N}H - \overset{V.}{N}H_3 \,.\, Ac.$$

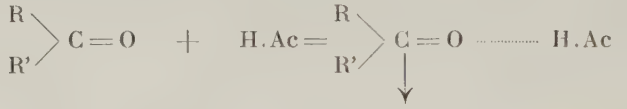
En appliquant ce raisonnement aux deux hydrazinoanthraquinones, on comprend aisément la coloration plus profonde de leurs solutions sulfuriques: elles sont rouges, en opposition aux dissolutions jaunes des ami-

---

[1]) Cela est en conformité avec le fait, établi par E. Fischer, que les arylhydrazines forment des sels neutres avec les acides ordinaires. Fischer considère la phénylhydrazine comme une base monoacide. Elle est à cet effet différente de l'éthylhydrazine.

noanthraquinones. Nous admettons, après salification, l'existence d'un groupe auxochrome —NH—NH_3.Ac [1]).

Pour expliquer enfin la coloration plus foncée de la β-hydrazinoanthraquinone en solution sulfurique, nous adopterons tout d'abord les vues de P. Pfeiffer sur le phénomène d'halochromie. Cet auteur se base sur les idées émises par Werner sur les variations de la « capacité affinitaire » [2]) des divers radicaux (Valenz Beanspruchung) pour expliquer la coloration qui accompagne la salification des aldéhydes et des cétones aromatiques. Il reproduit schématiquement le phénomène d'halochromie de la manière suivante:



La molécule d'acide sulfurique agit sur la molécule qui renferme le groupe carbonyl en donnant naissance à une combinaison moléculaire. Il y a addition par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène du groupe C=O. Cette addition est possible en vertu de l'existence de valences résiduelles. C'est uniquement par l'intermédiaire de cet atome d'oxygène que s'échange, en premier lieu, l'affinité des deux molécules qui se rapprochent. A partir du moment où les valences résiduelles sont saturées, l'acide sulfurique revendique un supplément d'affinité au même atome d'oxygène pour sa fixation définitive. L'oxygène qui abandonne apparemment cette quantité d'affinité, — ce sont des réactions exothermiques — l'emprunte sur sa liaison affinitaire avec le carbone. Ce dernier devient, par le fait, plus actif, c'est-à-dire plus « non-saturé ». L'état de non-saturation le rapproche d'un carbone trivalent comparable à celui du triphényl-méthyle et suscite

---

[1]) Voir la note [2]) au bas de la page 11.

[2]) P. Pfeiffer et collaborateurs. Annalen der Chemie, 376, p. 292; 383, p. 92; 404, p. 1; 412, p. 253.

Meerwein. Id., 419, p. 121.

Tiffeneau et Orékhoff. Bulletin de la Société chimique de France, t. 25, p. 10; t. 33, p. 199.

de la couleur. P. Pfeiffer caractérise ce carbone non saturé en le marquant d'une flèche.

L'état de non-saturation de ce carbone carbonylique variera évidemment et dépendra, entre autre, de la nature chimique des radicaux R et R' qu'il supporte.

Et, pour en revenir à l'anthraquinone, nous estimons que le substituant qui occupe la place d'un atome d'hydrogène en α, au voisinage direct du groupe carbonyl, peut influencer sérieusement la capacité affinitaire de ce dernier. Cette hypothèse est justifiée en considérant le fait que l'α-oxyanthraquinone, contrairement à son isomère β, est incapable de former des sels avec de la pyridine ou du carbonate de soude. L'intervention d'un alcali caustique devient indispensable. Il semble par conséquent indubitable que les valences résiduelles du groupe carbonyl entrent en jeu avec celles du radical hydroxyl en position α. Ce jeu est capable d'empêcher la formation de sels, dans les conditions indiquées.

Considérant un jeu semblable entre les valences résiduelles du radical hydrazino en α et du groupe carbonyl voisin, l'on conçoit que l'état de non-saturation du carbone carbonylique provoqué par l'acide sulfurique sera moins prononcé. En vertu de la constatation que le radical hydrazinique ne peut être complètement salifié par l'acide sulfurique concentré, il manifestera une certaine affinité vis-à-vis du carbone carbonylique et en diminuera proportionnellement son état de non-saturation.

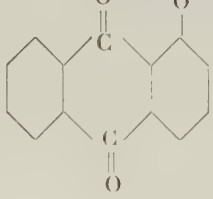
Le radical hydrazinique en position β ne pouvant exercer cette même influence, l'état de non-saturation du carbone carbonylique en solution sulfurique demeurera inaltéré. Il sera plus prononcé que dans le cas de l'isomère α. La couleur sera par conséquent plus intense, tel que le démontre l'expérience.

Cette même hypothèse peut s'appliquer aux acylhydrazinoanthraquinones, où le radical acyl ne neutralise apparemment qu'un des deux groupes amino sans permettre à l'acide sulfurique concentré de paralyser le second.

Coloration des solutions sulfuriques additionnées d'acide borique.

Pour l'identification des dérivés anthraquinoniques, leur coloration dans l'acide sulfurique rend de grands services. Dans de nombreux cas, les différences de coloration sont accentuées par une addition d'acide borique [1]). Cette addition ne fait cependant virer la couleur que des dérivés substitués en α.

Jusqu'à présent, ces changements de couleur n'ont été expliqués que par les composés hydroxylés. Dimroth [2]) a démontré que les oxyanthraquinones, possédant un groupe hydroxyl en α, forment des éthers boriques cycliques, où l'atome de bore forme maille entre l'oxygène carbonylique et l'oxygène hydroxylique :



L'influence de l'acide borique sur les dérivés hydraziniques de l'anthraquinone n'a été relatée jusqu'à présent que dans un brevet [3]) donnant la description d'hydrazones obtenues au moyen des hydrazinoanthraquinones et d'anthraquinonyl-aldéhydes.

Nous constatons que l'acide borique ne change que la couleur des solutions sulfuriques des hydrazones qui dérivent des α-hydrazinoanthraquinones. Nous avons établi, en outre, que l'α-hydrazinoanthraquinone elle-même prend, en dissolution dans l'acide sulfurique con-

---

[1]) R. Schmidt, « Conférence sur l'anthraquinone ». Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1914, p. 451.

[2]) Berliner Berichte, 1921, p. 3021.

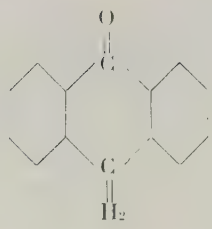
[3]) Brevet allemand N° 240520. Friedl. X, p. 749.

centré, une coloration sensiblement plus vive et plus violacée dès qu'on additionne de l'acide borique. Ce virage vers le bleu est également communiqué aux solutions sulfuriques de toutes les acylhydrazinoanthraquinones qui dérivent de l'α-hydrazine. La β-hydrazine et ses dérivés acylés ne subissent aucun changement. Nous supposons donc que l'acide borique donne naissance, dans ces conditions, à des composés cycliques similaires aux éthers boriques précités ; l'atome d'oxygène hydroxylique y est remplacé par le radical hydrazinique. En suspendant la benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone dans le chloroforme et autres solvants, et en ajoutant de l'éther boroacétique, on obtient en effet une solution violette. L'examen approfondi de cette question, sortant du cadre du présent travail, fera l'objet d'une étude spéciale.

Action de l'acide sulfurique fumant.

Nous avons été surpris d'observer qu'en remplaçant l'acide sulfurique à 96 % par l'oléum à 20 % SO_3, les colorations obtenues sont changées, voire intensifiées. Ainsi l'α-hydrazinoanthraquinone passe du rouge au rouge-violet, la β du rouge au vert. La différence dans l'attitude de ces deux hydrazines trouve son explication par l'hypothèse que nous avons déjà émise pour les solutions dans l'acide sulfurique ordinaire. L'exaltation provoquée par l'anhydride sulfurique, que l'on pourrait être amené à expliquer par un phénomène d'halochromie supplémentaire agissant sur le deuxième groupement carbonyl, n'est pas vraisemblable. On serait d'autant plus tenté de l'admettre que l'anthraquinone elle-même, sans substituant, donne également, en opposition à la dissolution sulfurique jaune, une solution rouge-orangé dans de l'oléum à 20 %.

L'invraisemblance de cette thèse est cependant indubitable par le fait que l'anthrone, qui ne possède qu'un groupe carbonyl :



présente également un changement de couleur du jaune au rouge dès qu'on augmente la concentration de l'acide sulfurique.

Nous en concluons, jusqu'à preuve du contraire, que cette augmentation de la coloration est due à un phénomène d'halochromie simple, mais qui crée une combinaison moléculaire différente, c'est-à-dire avec l'anhydride sulfurique (SO_3). Le composé avec l'anthraquinone serait constitué par conséquent de la manière suivante :

rouge-orangé — jaune

Cet effet de l'anhydride sulfurique se manifeste avec la même netteté dans le cas des acylhydrazinoanthraquinones. Les dérivés α- passent du rouge au bleu, les β- du rouge violacé au vert.

Propriétés tinctoriales des acylhydrazinoanthraquinones.

Etant complètement insolubles, nous ne pouvons les appliquer en teinture qu'en les mettant préalablement en dissolution par une réduction alcaline suivant le mode opératoire pour les colorants à cuve.

Les acylhydrazinoanthraquinones sont facilement réduites à froid par l'hydrosulfite et la soude caustique. Les cuves ainsi obtenues peuvent être chauffées jusqu'à 40° C sans qu'une décompostion ait lieu.

Pour teindre le coton, nous opérons dans les conditions prescrites pour l'α - benzoylaminoanthraquinone (Jaune Algol WG) soit :

pour 10 gr. de coton :
0,5 gr. de colorant
8 ccm³ d'eau
0,6 » de soude caustiqne à 30° Bé
1 – 1,5 gr. d'hydrosulfite conc.
100 ccm³ d'eau et
8 gr. de sel marin.

On teint pendant trois quarts d'heure à une heure à 30°, puis on essore le coton et on le laisse séjourner à l'air pendant quelque temps. On lave.

En teignant ainsi, les nuances obtenues avec les acylhydrazinoanthraquinones sont très faibles. Un savonnage quelque peu énergique, c'est-à-dire pendant trois minutes dans une solution de savon à 1 % à ébullition enlève la presque totalité du colorant qui était sur la fibre. Ces résultats sont illustrés par les échantillons ci-joints.

Un témoin de teinture faite avec le Jaune Algol WG et soumis au même traitement fait voir la grande supériorité de ce produit qui donne un jaune solide sur coton.

La teinture sur laine, exécutée d'après les indications données dans le brevet allemand N° 226 940 [1]) pour les acylaminoanthraquinones prévoit la cuve suivante

pour 5 gr. de laine :
0,25 gr. de colorant
0,3 ccm³ de soude caustique à 30° Bé
1—15 gr. d'hydrosulfite conc.

on dissout à 30° et on verse le tout dans 200 ccm³ d'eau auquels on a ajouté préalablement :

0,2 ccm³ de soude caustique à 30° Bé
0,4 gr. d'hydrosulfite conc. et
4,— » de sulfate de soude calciné.

---

[1]) Friedl. t. 10, p. 649.

On teint trois quarts d'heure à une heure à froid, on essore la laine et on la suspend à l'air pendant quelque temps. On la lave, acidifie, lave finalement et sèche.

Les acyl-β-hydrazinoanthraquinones teignent la laine dans ces conditions en jaune et leurs isomères α en jaune orangé. L'acétyl-α-hydrazino donne une teinte sensiblement plus intense que les autres dérivés acylés. La nuance est orangé-rougeâtre.

En résumé, les acylhydrazinoanthraquinones ne possèdent pas d'affinité pour le coton et elles teignent la laine en nuances jaunes à orangées plus intenses que celles obtenues avec les acylamino correspondantes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des hydrazinoanthraquinones (α et β) [1]

a. Diazotation des aminoanthraquinones :

On dissout 30 gr. d'aminoanthraquinone dans 150 ccm³ d'acide sulfurique (d. 1.84). On ajoute à cette solution un mélange nitrosyl-sulfurique préparé séparément et composé de 11 gr. de nitrite de soude et de 75 ccm³ d'acide sulfurique (1.84). Le tout est versé lentement sur un mélange de glace et d'eau bien agité de sorte que la température se maintienne entre 8 et 10°. On arrive à ce résultat en ajoutant de la glace de temps en temps. L'addition terminée, le volume est d'à peu près 500 ccm³. La diazotation est finie lorsqu'en diluant une tâte avec de l'eau il ne se forme plus de flocons rouges d'aminoanthraquinone. Le sulfate du sel diazonium est insoluble sous forme de cristaux jaunes ; on le filtre et lave avec un peu d'eau glacée. On en fait ensuite une pâte en le mélangeant avec un litre d'eau.

b. Sulfonation et réduction des sels diazonium :

On prépare une solution de 50 gr. de bisulfite de soude dans 250 ccm³ d'eau dans laquelle on ajoute 125 ccm³ de carbonate de soude (solution à 10 %). On l'agite et on y verse lentement la pâte du sel diazonium. Le mélange ne doit pas rougir le papier bleu de tournesol et il faut

[1]) Pour la préparation de ces composés, produits de départ de notre travail, nous avons fait emploi du principe de la méthode de E. Fischer. Elle fait l'objet du brevet allemand N° 163 447 et a été utilisée par Möhlau. Nous avons jugé à propos d'apporter de légères modifications dans la manière d'opérer.

éviter l'odeur de l'acide sulfureux pendant l'addition. A cet effet on ajoute en même temps que la pâte, une solution de carbonate de soude à 10 % pour neutraliser l'acide qu'elle contient. On obtient ainsi le diazosulfonate sous forme de cristaux jaune-orangé en suspension dans une liqueur brunâtre. On chauffe jusqu'à ébullition en faisant passer un courant de vapeur. Les cristaux se dissolvent petit à petit et vers 90° la solution passe au rouge. A 100° la réaction est terminée. On obtient une solution du sel disodique de l'acide anthraquinonylhydrazinedisulfonique qu'on sature à 20 % avec du sel marin. En refroidissant, le disulfonate se sépare sous forme de flocons que l'on filtre.

c. Formation des hydrazinoanthraquinones :

On fait une solution concentrée du produit obtenu dans l'eau chaude. On enlève les impuretés par filtration, puis on y ajoute un volume égal d'acide chlorhydrique concentré. L'acide sulfonique libre se précipite en flocons rouge pour le dérivé α, orangés pour le β. On chauffe lentement jusqu'à 95° à 100°, température à laquelle le composé perd ses groupes sulfoniques et passe au jaune. On obtient ainsi le chlorhydrate de l'hydrazine. Après refroidissement on filtre. La base est isolée en traitant le chlorhydrate avec du carbonate ou de l'acétate de soude. Le rendement est de 75 à 80 % de la théorie, la perte étant due à la solubilité des produits intermédiaires.

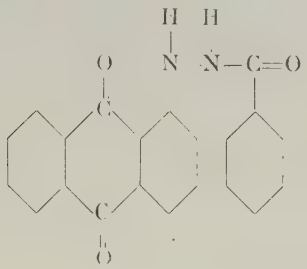
Nous donnons ci-dessous un tableau comparatif des propriétés physiques de ces différents composés :

Produit	dérivé α	dérivé β
Diazoanthraquinone sulfate	jaune-brun	jaune
Anthraquinonylhydrazino -a-b disulfonate	rouge	orangé
Chlorhydrate de l'hydrazinoanthraquinone.....	jaune-foncé	jaune
Hydrazinoanthraquinone	rouge-foncé	rouge-orangé

Préparation des acylhydrazinoanthraquinones.

Les benzoylhydrazinoanthraquinones.

Benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone.



1. Benzoylation avec le chlorure de benzoyle.

a. à basse température (60°) sans agent basique :

5 gr. d'α-hydrazinoanthraquinone finement pulvérisée et tamisée sont suspendus dans 45 ccm³ de nitrobenzène sec. On ajoute 8 gr. de chlorure de benzoyle et l'on chauffe deux à trois heures à 60° en agitant. On obtient une pâte jaunâtre que l'on filtre, lave au benzène et à l'alcool, puis avec une solution de carbonate de soude pour enlever toute trace d'acide. Le produit ainsi obtenu est soumis à des recristallisations dans l'anisol ou dans l'acide acétique glacial jusqu'à point de fusion constant. Il fond alors à 269-270° en se décomposant.

b. à haute température avec agent basique :

En employant un fort excès de chlorure de benzoyle en présence d'acétate de soude et en chauffant au point d'ébulition du nitrobenzène, nous avons obtenu le même produit.

On traite à reflux : 5 gr. d'α-hydrazinoanthraquinone, 15 gr. de chlorure de benzoyle et 5 gr. d'acétate de soude anhydre dans 30 ccm³ de nitrobenzène sec pendant une demi-heure. Après refroidissement on obtient une pâte jaune brune que l'on filtre et lave à l'alcool. On traite par l'eau pour dissoudre les sels inorganiques. Le

produit est purifié par recristallisations comme il a été décrit précédemment. Il est fusible à 269°.

Dosage : $C_{21}H_{14}O_3N_2 = 342$.

0,2587 gr. de substance ont donné 19,4 ccm³ d'N ;

température : 22.5° : pression : 730 mm ;

trouvé : 8,32 % calculé : 8,17 %.

c. à haute température sans agent basique :

Nous avons traité l'α-hydrazinoanthraquinone avec un excès de chlorure de benzoyle à haute température, d'une manière analogue à celle décrite ci-dessus, mais en omettant l'acétate de soude. Nous avons ainsi obtenu un composé tout différent du produit précédent ; il se forme dans ce cas de la benzoyl-pyrazol-anthrone.

Les quantités employées sont les mêmes que celles données ci-dessus, soit : 5 gr. d'α-hydrazinoanthraquinone, 15 gr. de chlorure de benzoyle et 30 ccm³ de nitrobenzène. On chauffe au réfrigérant à reflux pendant une demi-heure. On laisse ensuite refroidir et on abandonne pendant six heures. Il se sépare des paillettes grises qui, purifiées par cristallisation du nitrobenzène et décoloration au noir animal forment des cristaux jaune-crème fusibles à 235°.

Afin de prouver que le composé obtenu était bien la pyrazol-anthrone benzoylée, nous avons fait réagir le chlorure de benzoyle sur la pyrazol-anthrone même. Nous avons à cet effet chauffé au reflux : 2 gr. de pyrazol-anthrone dissous dans 25 ccm³ de nitrobenzène sec avec 6 gr. de chlorure de benzoyle pendant une demi-heure. Le produit de réaction se sépare en refroidissant. Il est identique à celui obtenu par benzoylation directe de l'α-hydrazine à haute température.

Dosage d'N : $C_{21}H_{12}O_2N_2 = 324$

0.2972 gr. de substance ont donné 23,1 ccm³ d'N ;

temp. : 18°. pression barométrique 731 ;

trouvé : 8,77 % ;

calculé : 8,64 %.

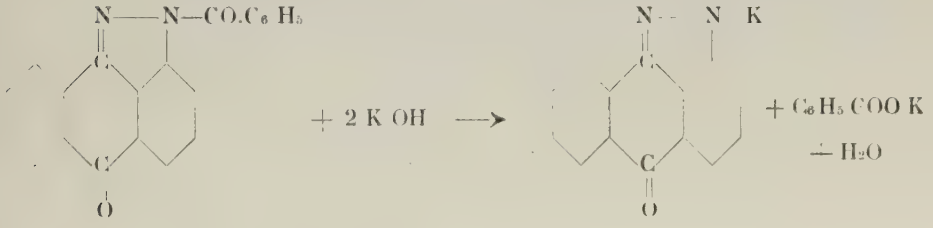
Dosage de C & d'H :

0,2020 gr. de substance ont donné 0,5739 gr. de CO_2 et 0,0772 gr. d'H

C trouvé : 77,48 °/₀ H trouvé : 4,27 °/₀

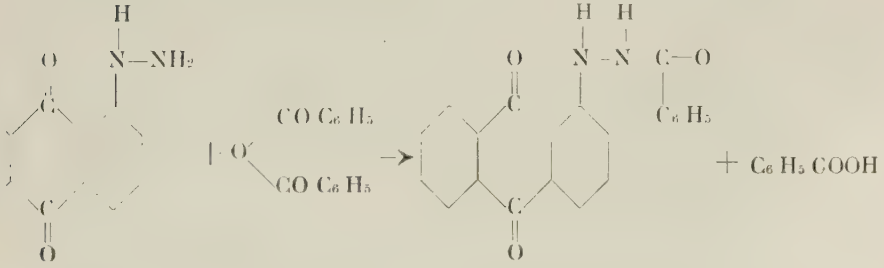
C calculé : 77,77 °/₀ H calculé : 3,70 °/₀

Propriétés de la benzoylpyrazol-anthrone : cristaux jaune-pâle fusibles à 235°. La benzoylpyrazolanthrone est légèrement soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Elle se dissout facilement à chaud dans la pyridine et dans le nitrobenzène. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré est jaune-orangé ; elle est orangé dans l'oléum. L'eau en précipite des flocons presque blancs. Traité avec la potasse alcoolique, ce composé perd son radical benzoyl. On obtient ainsi le sel potassique de la pyrazol-anthrone :



Ce sel possède une couleur rouge avec une fluorescence verdâtre.

2. *Benzoylation avec l'anhydride benzoïque.*

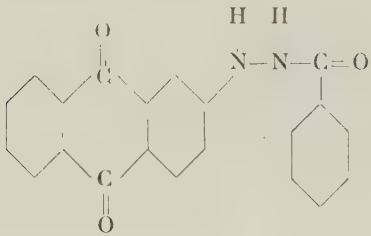


On chauffe à ébullition pendant trois quarts d'heure : 5 gr. d'α-hydrazine et 8 gr. d'anhydride benzoïque dans 25 ccm³ de nitrobenzène sec. Le produit de réaction se sé-

pare en refroidissant. On le filtre, lave au benzène et cristallise de l'acide acétique.

La benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone constitue des cristaux jaunes fusibles à 268-270°. Elle est insoluble à froid dans les solvents habituels, ell se dissout à chaud dans l'anisol, l'acide acétique glacial et la pyridine. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-grenat; elle est bleue dans l'oléum. En ajoutant de l'acide borique à la solution sulfurique la coloration rouge vire au violet. En versant ces différentes solutions dans l'eau, on précipite des flocons jaune-orangé du produit original. L'action de l'acide sulfurique concentré à chaud est la même que pour les autres dérivés acylés de l'α-hydrazinoanthraquinone: il y a formation de pyrazol-anthrone. L'alcoolate de potasse donne un sel de coloration verte.

Benzoyl-β-hydrazinoanthraquinone.



Le dérivé β s'obtient d'une manière semblable à celle employée pour la benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone. La β-hydrazine étant cependant plus stable et moins active que son isomère α, nous avons quelque peu modifié les conditions de condensation avec l'anhydride benzoïque. En employant le chlorure de zinc, nous avons facilité la réaction. Dans le cas de l'α-benzoyl, nous avons évité cet agent de condensation qui cause une déshydratation de l'α-hydrazinoanthraquinone.

I. *Benzoylation avec le chlorure de benzoyle.*

Mêmes modes opératoires que ceux employés pour le dérivé α. Trois cristallisations du nitrobenzène fournissent un produit à point de fusion constant.

II. *Benzoylation avec l'anhydride benzoïque.*

On chauffe pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, au réfrigérant à reflux : 5 gr. de β-hydrazine, 8 gr. d'anhydride benzoïque, 6 gr. d'acétate de soude et 4 gr. de chlorure de zinc dans 50 ccm.³ de nitrobenzène sec. On obtient, après filtration à chaud, une solution jaune de laquelle le produit de réaction se sépare, après l'avoir abandonnée pendant quelque temps. On filtre et on lave au benzène. On peut purifier ce composé en le dissolvant dans l'alcool avec un peu de potasse. On obtient une solution verte que l'on filtre. En passant un courant d'air ou en acidifiant, on précipite le dérivé benzoylé, qui est cristallisé finalement du nitrobenzène.

Dosage d'N : $C_{21}H_{14}O_3N_2 = 342$.
0,1940 gr. de substance ont donné 14,3 ccm³ d'N ;
température : 20½° ; pression barométrique : 734 mm. ;
trouvé : 8,22 % ;
calculé : 8,17 %.

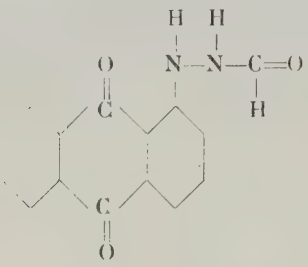
La benzoyl-β-hydrazinoanthraquinone constitue des cristaux jaunes fusibles à 292°. Elle est insoluble dans les solvants habituels et elle se dissout difficilement à chaud dans l'anisol et dans l'acide acétique cristallisé. La pyridine et le nitrobenzène la dissolvent facilement. Sa dissolution dans l'acide sulfurique est d'un rouge plus vif et plus violacé que celle de son isomère α. L'oléum la dissout avec une coloration verte. En versant ces solutions sulfuriques dans l'eau, on obtient un précipité de flocons jaunes du produit inaltéré.

Les formylhydrazinoanthraquinones.

Ces composés sont obtenus en faisant réagir l'acide formique 90 % sur les hydrazines correspondantes.

Mode opératoire : 2 gr. d'hydrazinoanthraquinone et 15 gr. d'acide formique 90 % sont chauffés pendant un quart d'heure à reflux. On laisse refroidir et on verse la solution obtenue dans l'eau. Le produit de réaction se sépare sous forme de flocons jaunes que l'on purifie par cristallisations du nitrobenzène.

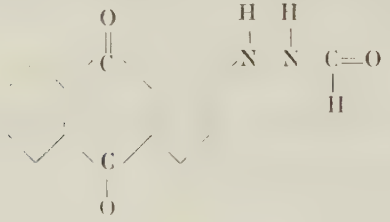
Formyl-α-hydrazinoanthraquinone.



Se présente sous forme de cristaux jaune-brunâtre fusibles à 282°. Elle est insoluble dans les dissolvants habituels et elle se dissout à chaud dans le nitrobenzène et dans la pyridine. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-grenat. L'addition d'acide borique la fait virer au rouge-violacé. La formyl-α-hydrazinoanthraquinone donne une coloration bleue avec l'oléum. En diluant par l'eau, on précipite des flocons jaune-orangé, que nous considérons comme la véritable couleur du produit. La potasse alcoolique le dissout avec une vive coloration bleue.

Dosage d'N : $C_{15}H_{10}O_3N_2 = 266$.
0,1895 gr. de substance ont donné 17,8 ccm³ d'N;
température : 19° ; pression barométrique : 741 mm. ;
trouvé : 10,71 % ;
calculé : 10,52 %.

Formyl-β-hydrazinoanthraquinone.



Elle constitue des cristaux jaunes fusibles vers 304°. Composé insoluble dans les solvants habituels, soluble dans le nitrobenzène et dans la pyridine. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge-violacé ; en diluant, on obtient des flocons jaunes du produit amorphe. Il forme un sel violet avec la potasse alcoolique.

Dosage d'N : $C_{15}H_{10}O_3N_2 = 266$.
0,2496 gr. de substance ont donné 23,2 ccm³ d'N ;
température : 19° ; pression barométrique : 735 mm.;
trouvé : 10,51 °/₀ ;
calculé : 10,52 °/₀.

Les acétylhydrazinoanthraquinones.

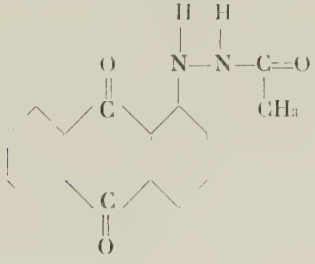
I. Acétylation avec le chlorure d'acétyle.

On opère de la même manière que dans le cas de la benzoylation avec le chlorure de benzoyle.

II. Acétylation avec l'anhydride acétique.

On chauffe pendant une demi-heure au reflux 2 gr. d'hydrazine dans 30 ccm³ de nitrobenzène sec avec 1 gr. d'anhydride acétique. Le produit de réaction se sépare en refroidissant.

Acétyl-α-hydrazinoanthraquinone.



Ce composé est fusible vers 312°. Il est insoluble dans les dissolvants organiques habituels. La pyridine et le nitrobenzène le dissolvent facilement à chaud et il en cristallise sous forme de jolis cristaux orangés. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge-grenat, l'oléum en bleu. L'eau en précipite le produit initial à l'état de flocons orangés. L'addition d'acide borique à la solution sulfurique fait virer la couleur au rouge-violacé. L'action de l'acide sulfurique à chaud est la même que pour les autres dérivés acylés et l'α-hydrazinoanthraquinone.

L'acétyl-α-hydrazinoanthraquinone donne une coloration bleue-verdâtre avec la potasse alcoolique.

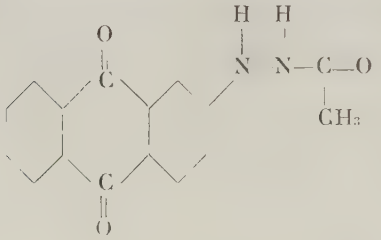
Dosage d'N : $C_{16}H_{12}O_3N_2 = 280$.

0.3398 gr. de substance ont donné 30.8 ccm.³ d'N ; température : 21,5° ; pression barométrique : 740 mm. ;

trouvé : 10.22 % ;

calculé : 10.00 %.

Acétyl-β-hydrazinoanthraquinone.



Ce produit, recristallisé du nitrobenzène, se présente sous forme de petites aiguilles jaunes. Son point de fusion est 284°. Il se dissout dans les mêmes dissolvants que son isomère α. Il donne avec l'acide sulfurique concentré une solution colorée en rouge violacé, et une coloration verte avec l'oléum. En versant ces deux dissolutions dans l'eau, on précipite des flocons jaunes du composé original. Le sel potassique obtenu en solution alcoolique est bleu.

Dosage d'N : $C_{16}H_{12}O_3N_2 = 280$.

0.2336 gr. de substance ont donné 20.7 ccm.³ d'N ; température : 18.5° ; pression barométrique : 735 mm. ;

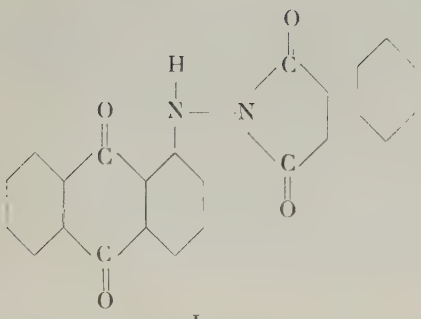
trouvé : 10.03 % ;

calculé : 10.00 %.

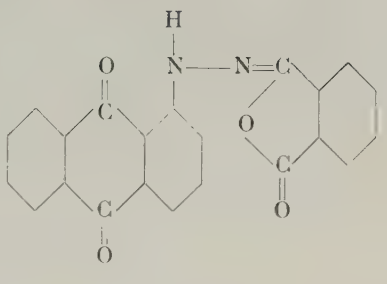
Les phtaloylhydrazinoanthraquinones.

En faisant réagir l'anhydride phtalique sur les monohydrazinoanthraquinones d'une manière analogue à l'anhydride benzoïque, nous avons obtenu les dérivés phtaloylés correspondants.

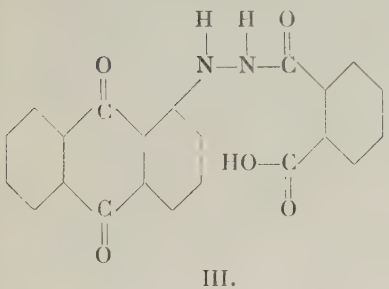
Les produits de condensation résultants peuvent correspondre à différentes structures chimiques :



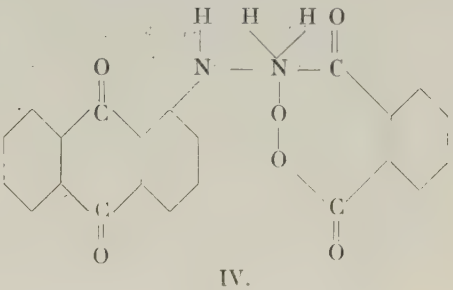
I.



II.



III.

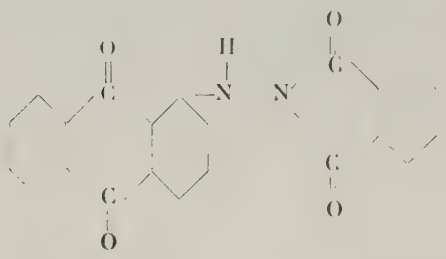


IV.

En examinant ces différentes possibilités, nous remarquons que les formules III et IV représentent la somme totale des éléments contenus dans les produits de réaction. Elles possèdent donc une molécule d'eau en plus comparées aux constitutions I et II. Nous avons observé, pendant la condensation, un dégagement d'eau. L'analyse, en outre, montre que les produits de réaction correspondent soit à la formule I ou II. Ces deux faits écartent donc les possibilités III et IV.

Il resterait à déterminer sur quel oxygène de l'anhydride phtalique l'hydrazine a réagi. Si l'on avait été à même de fixer deux hydrazines sur le noyau phtaloïque, on aurait pu adopter la formule II. Cela n'a pas été possible ; des essais de condensation faits avec un fort excès d'hydrazine, en présence de différents agents de condensation, nous ont toujours donné le même produit. Nous devons par conséquent laisser subsister la possibilité des deux formules, tout en adoptant la constitution symétrique par la suite.

Phtaloyl-α-hydrazinoanthraquinone.



Ce composé cristallise du nitrobenzène ou de l'acide acétique glacial sous forme de cristaux jaune-orangé fusibles > 300°. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-violacé. Par addition d'acide borique, elle vire au rouge-violet. L'oléum donne une coloration bleue. L'eau précipite de la solution sulfurique des flocons jaunes du produit initial. La potasse alcoolique le dissout avec une couleur verte. Il est insoluble dans les solvants habituels. L'acide acétique cristallisé, le nitrobenzène et la pyridine le dissolvent facilement à chaud.

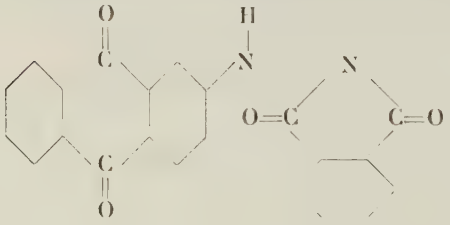
Dosage d'N : $C_{22}H_{12}O_4N_2 = 368$.

0,2032 gr. de substance ont donné 14,1 ccm.³ d'N.; température : 18½ ; pression barométrique : 743 mm.;

trouvé : 7,94 %;

calculé : 7,60 %.

Phtaloyl-β-hydrazinoanthraquinone.

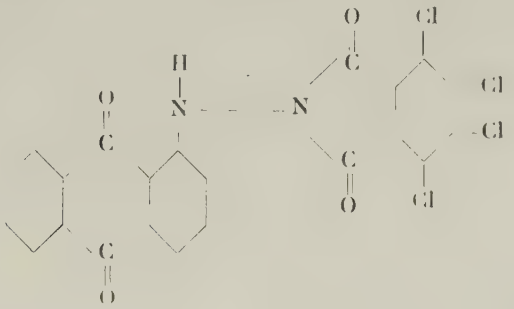


On obtient ce composé en opérant comme pour la préparation du dérivé benzoylé correspondant. Il constitue des cristaux jaune-pâle fusibles > 320°. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge-violacé, l'oléum en vert. En versant ces dissolutions dans l'eau, on pré-

cipite des flocons jaune-verdâtre. Il se dissout dans les mêmes solvants que le dérivé β-benzoylé, et il donne une coloration verte avec la potasse alcoolique.

Dosage d'N: $C_{22}H_{12}O_4N_2 = 368$.
0,1920 gr. de substance ont donné 13,4 ccm.³ d'N;
température: 23°; pression barométrique: 735 mm.;
trouvé: 7,78 %;
calculé: 7,60 %.

Tétrachlorophtaloyl-α-hydrazinoanthraquinone.

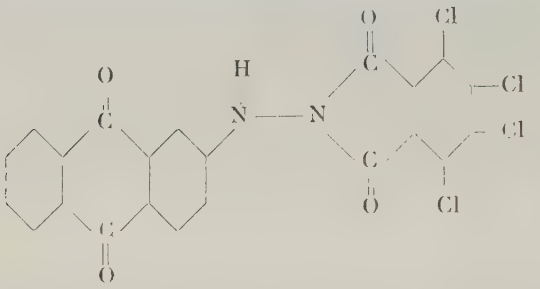


Ce produit, cristallisé du nitrobenzène, se présente sous forme de petits cristaux jaune-orangé fusibles > 310°. Il se dissout dans les mêmes dissolvants que le dérivé α non chloré. Il donne, dans l'acide sulfurique concentré, une coloration rouge-sale, qui vire au rouge-violet vif en ajoutant de l'acide borique. L'oléum le dissout en bleu. Ces dissolutions, versées dans l'eau, régénèrent le produit initial sous forme de flocons jaunes. La potasse alcoolique forme un sel bleu-verdâtre.

Dosage d'N: $C_{22}H_8O_4N_2Cl_4 = 506$.
0,3112 gr. de substance ont donné 16.— ccm.³ d'N;
température: 22°; pression barométrique: 732 mm;
trouvé: 5,73 %;
calculé: 5,53 %.

Dosage de Cl (d'après Carius):
0,3112 gr. de substance ont donné 0,3518 gr. d'AgCl;
trouvé: 27,97 %;
calculé: 28,04 %.

Tétrachlorophtaloyl-β-hydrazinoanthraquinone.



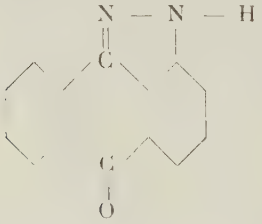
On obtient ce composé sous forme de cristaux jaune-verdâtre fusibles > 320°. Il est insoluble dans les solvants habituels; il se dissout à chaud dans la pyridine et dans le nitrobenzène. Sa dissolution dans l'acide sulfurique est rouge-violacé; elle est verte dans l'oléum. Les flocons obtenus en versant ses dissolutions dans l'eau sont jaune-verdâtre. La potasse alcoolique donne une coloration bleu-violet.

Dosage d'N : $C_{22}H_8O_4N_2Cl_4 = 506$.

0,2821 gr. de substance ont donné 14,7 ccm.³ d'N.
température 22,5°; pression barométrique: 731 mm.;
trouvé : 5,79 %;
calculé : 5,53 %.

Dosage de Cl (d'après Carius) :
0,2036 gr. de substance ont donné 0,2313 gr. d'AgCl;
trouvé : 28,10 %;
calculé : 28,04 %.

Pyrazol-anthrone.

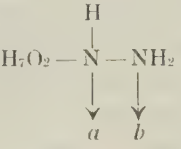


Nous avons obtenu ce produit en chauffant les dérivés acylés de l'α-hydrazinoanthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré. D'après le brevet allemand

N° 171293 la pyrazol-anthrone peut être préparée en traitant 5 gr. d'α-hydrazinoanthraquinone avec 120 gr. d'aniline et 5 gr. de chlorhydrate d'aniline à 150°. La solution rouge de l'hydrazine passe rapidement au jaune-brun. Après refroidissement, on verse dans de l'acide chlorhydrique dilué. Il se forme un précipité brun qui, après recristallisation du nitrobenzène et décoloration au noir animal, apparaît sous forme d'aiguilles jaune-verdâtre. Nous avons aussi obtenu la pyrazol-anthrone en chauffant le sel disodique de l'acide anthraquinonylhydrazino-*a*-*b*-disulfonique au-dessus de 150°. Les propriétés de ce composé ont été décrites par Möhlau[1]).

Considérations expérimentales sur la position du radical acyl.

Comme les hydrazines de l'anthraquinone se comportent, sous bien des rapports, différemment des autres hydrazines, — ceci étant dû à la nature quinonique spéciale de l'anthraquinone, — nous avons tenu à déterminer la position du radical acyl dans la chaine hydrazinique. Ce radical peut en effet occuper, soit la position *a*, soit la position *b*:



Nous avons pensé pouvoir trancher cette question par une oxydation au moyen de l'oxyde mercurique.

Fischer a montré que les dérivés symétriques des hydrazines donnent les composés azoïques correspondants[2]). Il a ainsi obtenu, par oxydation de la benzoylphénylhydrazine symétrique en milieu chloroformique, l'azobenzènebenzoate. En réduisant ce composé azoïque par le zinc et l'acide acétique, il a régénéré le produit original.

---

[1]) Berliner Berichte, 1912, p. 22.

[2]) Annalen der Chemie, 1878, 190, p. 127.

$$C_6H_5-\overset{H}{\underset{|}{N}}-\overset{H}{\underset{|}{N}}-CO.C_6H_5 \underset{Zn+CH_3COOH}{\overset{HgO}{\rightleftharpoons}} C_6H_5-N=N-CO.C_6H_5$$

Cette formation d'azoïques se manifeste par une coloration plus intense que celle du composé hydrazinique.

Certains dérivés assymétriques sont oxydés d'une manière analogue en tétrazones:

$$2\,(R-\underset{|}{\overset{R'}{N}}-NH_2) \xrightarrow{HgO} R-\underset{|}{\overset{R'}{N}}-N=N-\underset{|}{\overset{R'}{N}}-R$$

Cette dernière réaction ne peut cependant pas être généralisée, puisque la benzoylphénylhydrazine assymétrique n'est pas altérée par l'oxyde mercurique [1]).

Nous avons observé que les acylhydrazinoanthraquinones que nous avons préparées résistent à l'action oxydante du bioxyde de mercure, à froid et à chaud, aussi bien en milieu aqueux qu'en suspension dans les solvants organiques habituels. En dissolvant les acyl-α-hydrazines dans la pyridine ou dans le nitrobenzène et en chauffant à ébullition avec l'oxyde de mercure, nous n'avons pu observer aucune réaction. Nous avons récupéré le produit initial.

Les acyl-β-hydrazines, traitées de la même façon, réduisent fortement l'oxyde mercurique. Celui-ci passe rapidement du jaune-orangé au gris (mélange d'Hg_2O et d'Hg). L'oxydation est en plus accompagnée d'une décomposition complète des composés, car nous avons constaté un dégagement d'azote. Ce résultat est confirmé par le fait que le produit obtenu en solution pyridinique et séparé en y additionnant de l'eau ne régénère pas l'acylhydrazine par réduction.

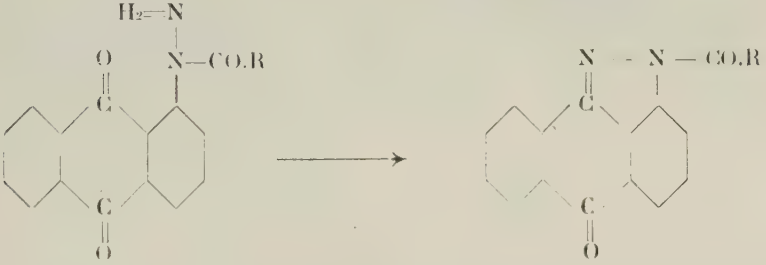
Afin de déterminer la position du radical acyl par une autre voie, nous avons fait emploi de la propriété que possèdent les hydrazines substituées en *a* de se condenser avec les aldéhydes et les cétones. Dans le cas où l'acylation aurait lieu dans le premier azote (en *a*), le groupe aminogène réagira avec ces composés et donnera naissance à des acylhydrazones. Il appert des essais

[1]) Michaelis, Berliner Berichte, 1887, p. 8.

que nous avons exécutés qu'aucune condensation n'a lieu. Les acylhydrazines préparées restent inaltérées, et nous démontrons par ce fait que l'acylation a lieu dans le groupe amino primaire.

Une autre preuve à l'appui de cette thèse est fournie par la grande facilité avec laquelle l'α-hydrazinoanthraquinone perd les éléments de l'eau par l'intervention des divers agents déshydratants. Nous avons mentionné plus haut qu'elle donne de la pyrazol-anthrone lorsqu'elle est chauffée à 150° avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline. Ce phénomène n'a cependant pas lieu dans le cas de nos dérivés acylés. On peut les chauffer impunément au point d'ébullition du mélange d'aniline et de sel d'aniline, sans qu'ils soient altérés. Le chlorure de zinc provoque également une déshydratation de l'α-hydrazine, alors que les acyl-α-hydrazinoanthraquinones que nous avons préparées ne sont pas affectées.

Il paraît hors de doute que, dans le cas d'un dérivé acylé assymétrique, l'action de l'aniline et du chlorure de zinc donnerait de la pyrazol-anthrone acylée :



Si le traitement des acyl-α-hydrazinoanthraquinones avec de l'acide sulfurique concentré à chaud crée de la pyrazol-anthrone, il faut évidemment que la cyclisation soit précédée d'une élimination du radical acyl.

Nous avons enfin examiné les acylhydrazinoanthraquinones dans leur attitude vis-à-vis du réactif de Grignard, espérant confirmer leur constitution en se basant sur la méthode de dosage des substances azotées de MM. Moureu et Mignonac [1]). Cette méthode permet

[1]) Comptes Rendus, 1914, t. 158, p. 1624.

de reconnaître si l'azote est primaire ($-NH_2$), secondaire ($=NH$) ou bien tertiaire ($N\equiv$). Les auteurs y ont appliqué la réaction de l'iodure ou du bromure éthyl magnésien sur les amines. Dans les deux premiers cas, le résidu $-Mg\ I$ substitue un atome d'hydrogène de l'amine. Cet atome d'hydrogène produit, avec le groupe C_2H_5, une molécule d'éthane qui est mesurée. Les amines tertiaires ne donnent, dans les mêmes conditions, aucun dégagement gazeux. En expérimentant sur différentes bases à un ou plusieurs atomes d'azote et en effectuant des mesures de gaz, il a été reconnu qu'il y avait là le principe d'une excellente méthode pour déterminer la nature d'amines ; chaque atome d'azote primaire ou secondaire ayant toujours dégagé sensiblement une molécule d'éthane. La précision de cette méthode est comparable à celle des mesures cryoscopiques ; une erreur de 15 % permet d'établir les formules de constitution. Parmi les exemples cités, le cas des deux diphénylhydrazines est fort net : $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ donne deux molécules d'éthane, tandis que l'isomère non symétrique $(C_6H_5)_2=N-NH_2$ n'en dégage qu'une seule.

Nous nous trouvons, dans notre étude, en présence d'un cas apparemment analogue. Il s'agit de savoir à laquelle des deux structures chimiques :

$$C_{14}H_7O_2-N(CO.R)-NH_2 \qquad \text{et} \qquad C_{14}H_7O_2-N(H)-N(H)-CO.R$$

I. II.

nos composés correspondent. Dans le premier cas, les dérivés acylés contiendraient une amine primaire et une tertiaire. Il devra donc y avoir dégagement d'une molécule d'éthane, soit 22,4 litres de gaz par gramme molécule. Dans le cas de la formule II, les deux amines secondaires réagiront sur le magnésien en donnant chacune une molécule d'éthane, soit 44,8 litre par gramme molécule de substance.

D'après nos essais, cette méthode ne peut pas être généralisée. Les bases employées par les autres sont,

pour la plupart, solubles dans l'éther ou du moins assez solubles. Ce sont en outre des types simples d'amines, sur lesquels le Grignard ne donne aucune réaction secondaire, de sorte qu'on peut récupérer le produit de départ.

En appliquant cette méthode à différentes amines de la série anthraquinonique, nous nous sommes heurtés à la difficulté d'une complète insolubilité de ces corps dans l'éther. Nous avons alors essayé d'opérer dans un milieu différent et à une température plus élevée. En changeant cependant les conditions prescrites par les auteurs, le dosage quantitatif du gaz dégagé devient difficile [1]).

Les composés que nous avons préparés sont insolubles dans l'éther et contiennent trois groupes cétoniques. Ces derniers peuvent réagir avec le bromure d'éthyl magnésien sans toutefois dégager de gaz.

Nous avons fait des essais avec les benzoylhydrazinoanthraquinones et vu la difficulté de mélanger pratiquement et quantitativement ces corps suspendus dans l'éther en les introduisant dans la solution éthérée du Grignard, nous avons opéré inversement. Nous ajoutons cette dernière à l'acylhydrazine placée préalablement en milieu éthéré dans le ballon de réaction.

Par cette modification, il nous a été possible d'appliquer la méthode à la benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone. Dans ce cas l'addition du bromure d'éthyl magnésien provoque un brusque dégagement d'éthane et le produit de réaction entre immédiatement en solution dans l'éther.

Le dérivé β, traité de la même manière ne donne qu'un dégagement de gaz relativement faible. Il n'entre pas en solution et, en l'examinant après séparation des impuretés, il présente le point de fusion du produit original. Il semble donc en résulter que l'isomère β, trop peu soluble réagit trop difficilement avec le Grignard.

Mode opératoire. Nous avons employé un appareil semblable à celui décrit par les auteurs, c'est-à-dire un

[1]) Confirmé par une communication privée de M. le professeur Mignonac.

ballon de 100 ccm³ portant un tube latéral soudé à un réfrigérent Vigreux vertical et suspendu afin de pouvoir agiter énergiquement le ballon. Le réfrigérent se continue au sommet par un tube abducteur qui se rend sur une cuve à eau. Le ballon porte en outre un tube à brome solidement fixé à un bouchon et par où l'on introduira la solution de bromure d'éthyl magnésien.

Le principe de cette méthode est le même que celui de la détermination de densité de vapeur de Victor Meyer. Le ballon est plongé dans un bain marie à température (43°) et à niveau constants. On attend, pour y introduire le bromure, que tout dégagement gazeux provenant de la chasse d'air par la vapeur d'éther ait cessé. Lorsqu'aucune bulle n'arrive plus sur la cuve à eau, on recouvre le tube de dégagement avec une éprouvette graduée remplie d'eau. On laisse tomber un peu de bromure d'éthyl magnésien sur l'amine et on agite le ballon après chaque addition. On poursuit l'opération jusqu'à ce que la totalité de la solution de bromure soit ajoutée. Nous l'avons exécutée en cinq minutes. A la fin nous avons agité le ballon jusqu'à ce que les dernières traces de gaz puissent se dégager et l'équilibre initial se rétablir.

Nous avons opéré avec 0,5 gr. de substance suspendue dans 30 ccm³ d'éther. Dans le tube à brome nous avons placé une dose de bromure d'éthyl magnésien dissout dans 30 ccm³ d'éther et correspondant à 1,2 gr. de métal.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone provoque un brusque dégagement de gaz entraînant avec lui de la vapeur d'éther. La réaction terminée le volume de gaz recueilli fut d'environ 135-140 ccm³. Après avoir agité plusieurs fois l'éprouvette et fait passer un courant d'eau dans la cuve pour entraîner l'éther, nous avons obtenu un niveau constant de 85 ccm³. Nous avons ensuite maintenu l'éprouvette entièrement plongée dans l'eau et noté le volume, la température et la pression barométrique, afin de calculer quel volume le gaz occuperait à 0° et sous 760 mm de pression.

Résultats :

0,5 gr. de substance ont donné 74 ccm³ d'éthane à 0° et 760 mm.

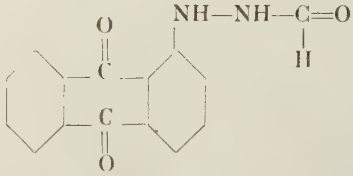
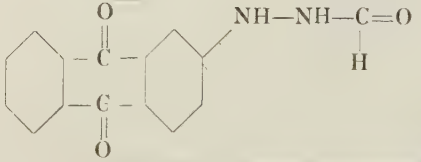
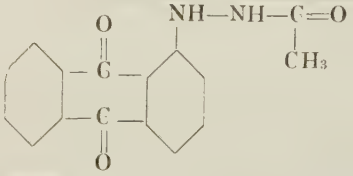
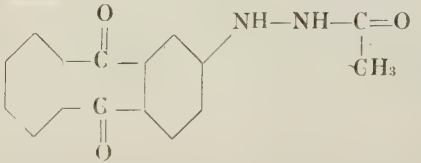
Calculé :

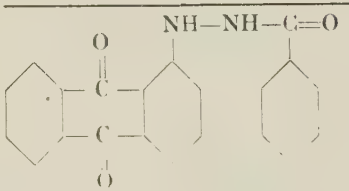
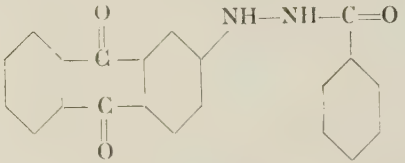
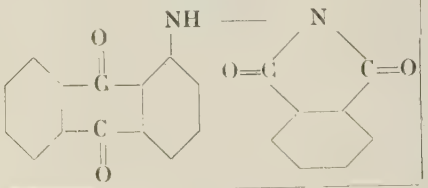
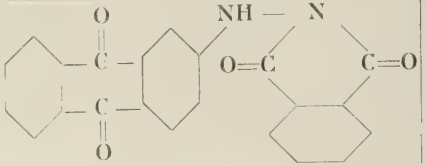
benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone symétrique 65,7 ccm³.
» » » assymétrique 32,8 »

Ces résultats confirment que la formule de constitution des acylhydrazinoanthraquinones préparées est bien celle que nous avons proposée.

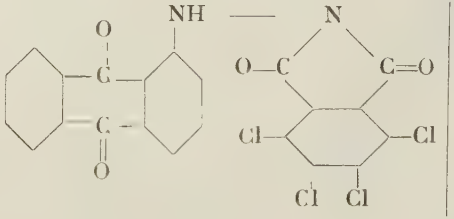
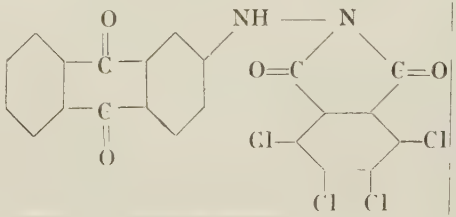
Nous avons séparé le produit de réaction en jetant la solution éthérée sur de la glace pilée et en traitant par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le sel de magnésium. Les flocons bruns obtenus furent lavés pour enlever toute trace d'acide et dissous à chaud dans l'alcool dilué. En refroidissant, cette solution abandonne un produit non cristallin. Un dosage d'azote démontre que la molécule répond approximativement à la formule $C_{28}H_{20}O_3N_2$. Le composé donne avec la potasse alcoolique une coloration verte identique à celle de l'acylhydrazine originale. En considérant que le radical acylhydrazino n'a pas disparu, le magnésien a réagi sur un groupement C=O en créant une fonction carbinolique.

Acylhydrazinoanthraquinones.

PRODUIT	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % addition-née d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Coloration dans une solution alcoolique de potasse 2 %	Couleur de la cuve	Teinture à la cuve sur	
								coton	laine
	rouge-grenat	rouge-violacé	bleu	jaune-orangé	jaune-orangé	bleu	rouge-orangé	ne teint pas	jaune-orangé
	rouge légèrement violacé	inaltéré	vert	jaune	jaune	violet	»	»	jaune
	rouge-grenat	rouge-violacé	bleu	orangé	jaune-orangé	bleu-verdâtre	»	»	orangé
	rouge légèrement violacé	inaltéré	vert	jaune	jaune	bleu	»	»	jaune

PRODUIT	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Coloration dans une solution alcoolique de potasse 2 %	Couleur de la cuve	Teinture à la cuve sur	
								coton	laine
	rouge-sang	violet	bleu	jaune-orangé	jaune-orangé	vert	rouge-orangé	ne teint pas	jaune-orangé légèrement brunâtre
	rouge-cerise	inaltéré	vert	jaune	jaune	vert-bleuté	»	»	jaune
	rouge-bordeaux	rouge-violet	bleu	jaune	jaune	vert	»	»	jaune-orangé légèrement brunâtre
	rouge-violacé	inaltéré	vert	jaune-verdâtre	jaune-verdâtre	vert	»	»	jaune

Acylhydrazinoanthraquinones *(suite).*

PRODUIT	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Coloration dans une solution alcoolique de potasse 2 %	Couleur de la cuve	Teinture à la cuve sur	
								coton	laine
	rouge-bordeaux sale	rouge-violet	bleu	jaune	jaune	bleu-verdâtre	rouge-orangé	ne teint pas	jaune-orangé-pâle
	rouge-violacé	inaltéré	vert	jaune-verdâtre	jaune-verdâtre	bleu-violacé	»	»	jaune-pâle

Etude spectrophotométrique.

L'étude spectrophotométrique comparative des acylamino- et des acylhydrazinoanthraquinones confirme la différence de la valeur auxochromique des groupes acylamino- et acylhydrazino. Ces mesures spectrophotométriques portent il est vrai, sur des dissolutions dans l'acide sulfurique concentré où des phénomènes accessoires de coloration supplémentaire viennent s'ajouter au pouvoir absorbant de ces composés. Vu leur manque de solubilité dans les dissolvants habituels nous avons été obligé de recourir à l'acide sulfurique 96 %.

Nous avons déterminé l'absorption des benzoylamino- et des benzoylhydrazinoanthraquinones dans le spectre visible ainsi que celle des benzoylhydrazinoanthraquinones, de la benzoylaniline et de la benzoylphénylhydrazine dans l'ultraviolet.

Technique.

On sait que la base technique de déterminations spectrophotométriques se ramène à la détermination du rapport de l'intensité I d'une radiation d'une certaine longueur d'onde, observée après sa sortie de la substance étudiée, à l'intensité I_0 que cette radiation possédait avant d'y pénétrer.

Les dispositifs techniques reviennent à l'établissement de deux circuits contigus et simultanés (visibles ou successifs ultraviolet), l'un passant à travers la solution de la substance étudiée, l'autre ne traversant que le solvant et placé à côté du premier afin de servir d'étalon de comparaison.

Absorption dans le visible. Nous avons effectué les mesures entre λ m μ 700 et 450 au moyen d'un spectrophotomètre Glan d'après les indications de M. Vlès [1]).

Absorption dans l'ultraviolet. Le principe de la méthode est celui indiqué antérieurement [1]) avec quelques

[1]) Archives de Physique biologique. I N° 1, 15 mars 1921.

modifications actuellement introduites dans l'appareil en service ; en particulier ce n'est pas la lentille condensatrice qui est diaphragmée, mais la lentille collimatrice. Le diaphragme est rectangulaire, ses côtés parallels à l'arrête du prisme restent fixes (pour ne pas changer la définition des raies) ; et ses côtés perpendiculaires sont constitués par des joues mobiles.

On prend deux séries entrecroisées de spectres, l'une avec la solution de la substance examinée, l'autre avec le solvant seul, avec un même temps de pose, mais en variant progressivement et en sens inverse les intensités du flux lumineux pour chaque série, les variations photométriques du flux étant obtenues par variation de la surface du diaphragme rectangulaire. La série des spectres témoins est faite avec des surfaces de diaphragme croissant en progression régulière depuis un minimum, la série avec la solution de la substance au contraire avec des surfaces décroissant depuis le maximum. Il est nécessaire que la comparaison soit faite avec des spectres étalons du dissolvant, la nature de celui-ci pouvant, le cas échéant, amener une perturbation photométrique qui nécessiterait une correction.

Il est facile de suivre l'évolution d'une raie d'un bout à l'autre. On constate des inégalités franches entre les noirs des deux raies homologues (ou des portions contigues), inégalités qui diminuent pour arriver à un point où les deux plages spectrales présentent une égalité nette de noircissement. A ce point d'égalité, si S est la surface du diaphragme de l'étalon, S_o celle employée pour le spectre de la substance étudiée, on conclut que

$$\frac{I}{I_o} = \frac{S}{S_o} = \frac{L}{L_o}$$

I_o est l'intensité de la radiation envoyée sur la cuve, I l'intensité de cette radiation à la sortie, L_o et L les longueurs des côtés variables du diaphragme. Le cœfficient d'absorption est fourni d'après la loi de Beer par l'expression :

$$I = I_o\, 10^{-Kcl} \quad \text{d'où} \quad K = \frac{\text{colog}\, L/L_o}{c\, l}$$

c étant la concentration de la solution, l l'épaisseur de la cuve en centimètres.

Le chassis contient des plaques de 6×24 susceptibles de recevoir vingt deux poses superposées et contigues. La source lumineuse est une lampe à mercure de 6 ampères 110 volts. La cuve de 1 cm d'épaisseur est placée contre la lentille condensatrice du côté de l'arc électrique. L'appareil est réglé de façon à obtenir la plus grande netteté sur toute la région absorbée.

Nous avons employé une ouverture de fente de 0,08 mm et nous avons pris des poses de 15 sec. que nous avons mesurées au métronome.

La concentration correspondant à l'absorption la plus caractéristique a été déterminée dans des essais préliminaires ; et en faisant une ou deux variations de dilution autour du degré de concentration trouvé, nous avons été à même d'explorer les différentes régions dans lesquelles l'absorption a lieu.

Pour le spectre de la benzoyl α-hydrazinoanthraquinone en présence d'acide borique, nous avons employé un excès de ce dernier : soit 4 gr. d'acide borique dissout dans l'acide sulfurique pour 1 milligramme molécule du dérivé benzoylé.

La solution de la benzoyl α-hydrazinoanthraquinone dans l'acide sulfurique sans acide borique ne possède qu'une stabilité relative. Ce produit est partiellement déshydraté après quinze heures et complètement transformé en pyrazol-anthrone après deux jours. Nous avons fait nos mesures spectrographiques avec une solution qui n'était jamais plus vieille de deux heures.

La lecture des spectres se fait en tenant les plaques au-dessus d'un verre dépoli fortement éclairé en-dessous, et en identifiant les raies au moyen d'un étalon du spectre de l'arc de mercure placé à proximité et sur lequel les valeurs λ sont indiquées. Nous avons obtenu à chaque égalité de noircissement du spectre continu une valeur de I/I_0 exprimée en colog et qui nous a permis de calculer la constante K (exprimée en mol. gr, par ccm³ d'acide sulfurique concentré).

Le coëfficient d'absorption des mesures que nous avons faites dans le visible avec le spectrophotomètre Glan a été calculé avec l'expression mentionnée plus haut.

Les résultats ont été portés sur des graphiques en posant comme ordonnées les valeurs K calculées et comme abscisses les longueurs d'onde.

Nous donnons ci-dessous la liste de mesures faites dans le spectre visible :

α benzoylaminoanthraquinone.

λ m μ	K
628	0.14
595	0.15
567	0.20
543	0.52
522	1.13
504	1.87
490	2.32
475	2.49
462	2.77
450	3.25
440	3.41
429	4.45

β benzoylaminoanthraquinone.

λ m μ	K
682	0.23
670	0.11
628	0.02
595	0.12
567	0.08
543	0.20
522	0.32
504	1.02
490	2.37
475	3.71
462	4.82
450	6.10
440	6.64
429	7.75
420	8.80

benzoyl α-hydrazinoanthraquinone sans acide borique

λ m μ	K
628	0.71
595	1.50
567	2.42
543	3.33
522	3.70
504	4.10
492	4.15
490	4.14
486	4.19
475	4.29
469	4.44
465	4.36
450	5.12

benzoyl α-hydrazinoanthraquinone avec acide borique

λ m μ	K
692	2.19
670	2.52
630	4.08
597	6.52
569	9.55
560	10.15
539	9.81
520	9.60
530	10.15
489	6.85
475	5.20
450	3.83
439	3.62
429	4.16
420	3.53

benzoyl β-hydrazinoanthraquinone

λ m μ	K
682	0.35
670	0.26
628	0.67
595	2.69
567	6.77
543	14.00
522	14.25
504	14.55
475	10.90
462	8.51
450	7.08
440	6.48
429	5.97
412	7.90

Discussion des résultats.

A. Visible. Nous donnons ci-contre les courbes obtenues avec ces valeurs.

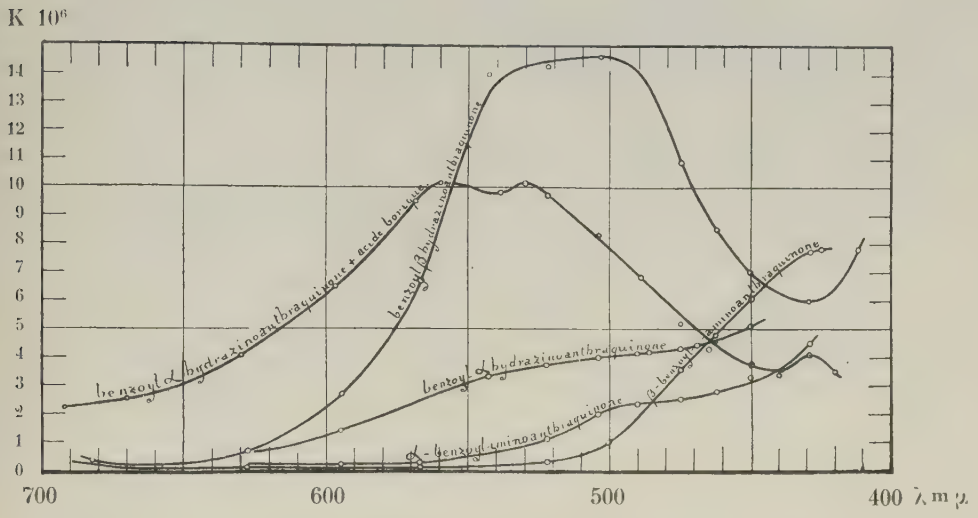


Fig. 1. Courbes spectrophotométriques, absorption dans le spectre visible : Monobenzoylaminoanthraquinones et monobenzoylhydrazinoanthraquinones en solution dans l'acide sulfurique concentré.

L'α-benzoylaminoanthraquinone et la benzoyl α-hydrazinoanthraquinone, tout en ayant une intensité d'absorption différentes (la première est jaune, la seconde est rouge) présente une analogie remarquable. Leurs courbes possèdent un léger contrefort de bande situé pour la benzoyl α-hydrazino entre λ 500 et 540, pour l'α-benzoylamino entre λ 490 et 510.

La courbe de la β-benzoylaminoanthraquinone montre que la dissolution de ce composé dans l'acide sulfurique est d'un jaune plus franc que son isomère α.

La benzoyl β-hydrazinoanthraquinone absorbe beaucoup plus puissamment. Elle possède une forte bande dans le spectre visible ayant son sommet vers λ 504.

L'addition d'acide borique à la solution de la benzoyl-2-hydrazinoanthraquinone fait virer la coloration du rouge au violet. Cette exaltation de couleur se manifeste par une forte bande d'absorption dans le spectre visible, avec deux sommets situés à λ 530 et λ 560.

B. Ultra-violet. La région explorée est située entre λ 220 et le spectre visible.

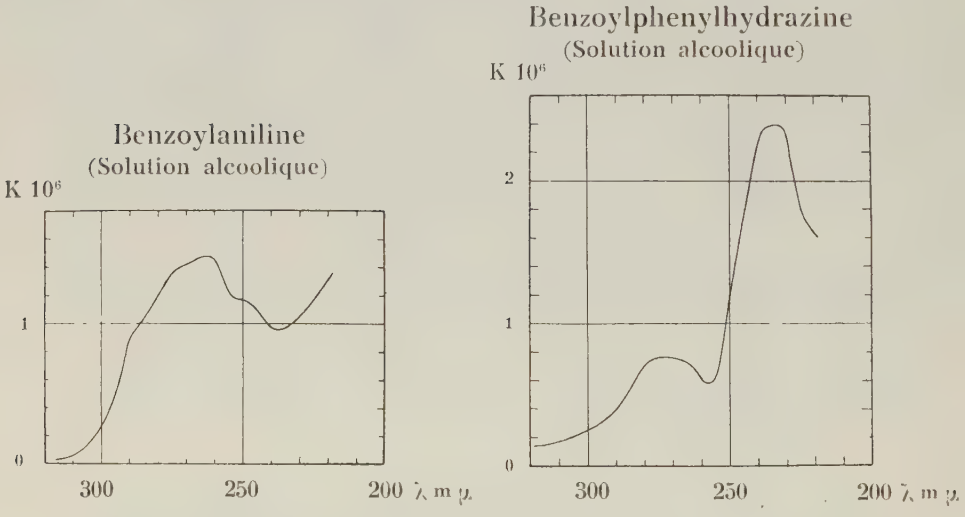
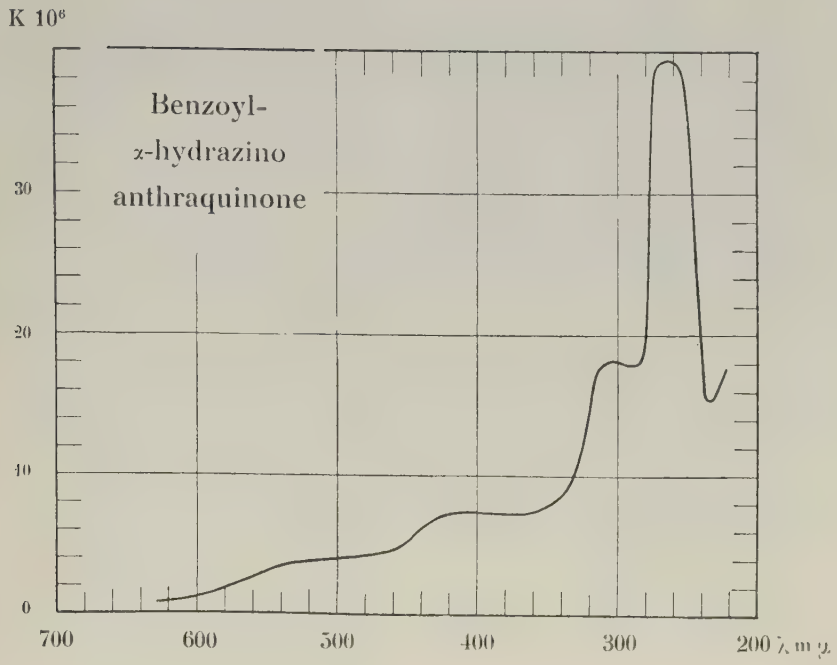


Fig. 2 et 3. Courbes spectrophotométriques, absorption dans l'ultraviolet.

La benzoylaniline présente une *seule* bande d'absorption située entre λ 300 et 235 avec un sommet à λ 263. Nous pouvons en outre observer le commencement d'une seconde bande dont le sommet serait probablement situé au-delà de λ 220.

Dans la même région la benzoylphenylhydrazine présente par contre *deux* bandes d'absorption ayant pour sommet λ 275 et 232 et pour minimum commun λ 237.



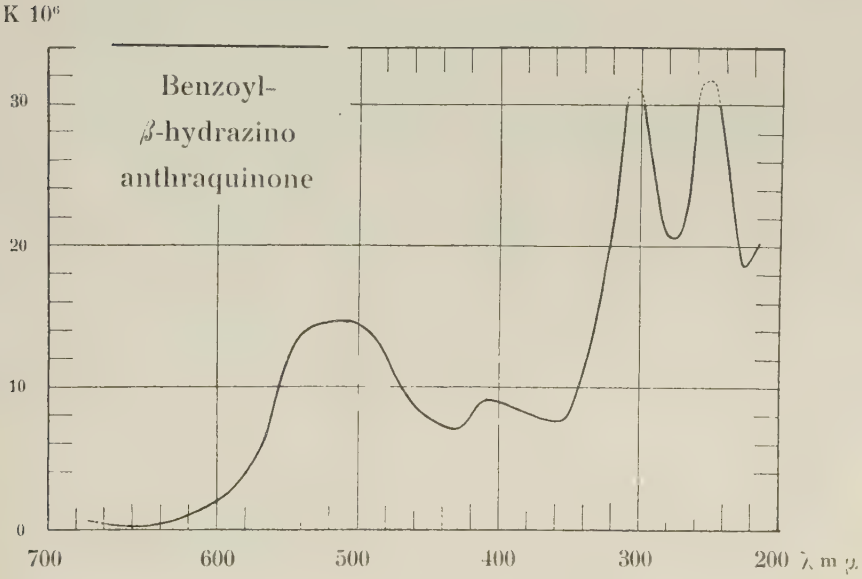


Fig. 4 et 5. Courbes spectrophotométriques, absorption dans les spectres visible et ultraviolet : monobenzoylhydrazinoanthraquinones en solution dans l'acide sulfurique concentré.

Les benzoyl α- et β-hydrazinoanthraquinones présentent aussi une différence notable dans leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet. Le dérivé α ne montre qu'une bande dans la région située entre λ 290 et 220, son sommet étant vers λ 264 ; l'isomère β en possède deux dont les sommets sont situés vers λ 303 et 254 et le minimum commun à λ 278. Les deux composés possèdent vers le visible une bande plus petite ; celle de l'α a son sommet autour de 300, celle du dérivé β vers 400. La benzoyl-β-hydrazinoanthraquinone possédant une coloration plus intense en solution dans l'acide sulfurique, a un système d'absorption plus avancé vers le spectre visible que son isomère α.

Ces résultats confirment par conséquent les constatations faites au cours de notre travail.

Contribution à l'étude

des

Anthraquinonylhydrazones.

Les hydrazones de la série anthraquinonique ont déjà fait l'objet de plusieurs études. Elles sont surtout industrielles.

Ces hydrazones sont mentionnées pour la première fois dans le mémoire descriptif du brevet original des Etablissements F. Bayer & C^ie^ sur les hydrazinoanthraquinones[1]). Ce mémoire indique simplement que ces dernières engendrent, avec les aldéhydes et les cétones en général, des produits de condensation bien cristallisés et puissamment colorés.

Möhlau, dans son étude sur les hydrazines, a préparé une série de ces hydrazones[2]).

Le brevet de Bayer, ainsi que le travail de Möhlau, ne signalent cependant rien sur les propriétés tinctoriales de ces composés.

Un second brevet[3]) de la Badische Anilin- & Soda-Fabrik traite des hydrazones obtenues au moyen d'aldéhydes anthraquinoniques simples et substituées avec les hydrazinoanthraquinones. Ces produits, qui renferment par conséquent au moins deux radicaux anthraquinonyl, sont décrits comme étant de véritables colorants à cuve.

L'examen des propriétés tinctoriales de ces hydrazones en général et spécialement de celles obtenues avec des aldéhydes hydroxylées présente, à notre avis, un intérêt particulier.

---

[1]) Brevet allemand N° 163447. Friedl. t. 8, p. 301.

[2]) Berliner Berichte, 1912, p. 2233.

[3]) Brevet allemand N° 240520, Friedl. t. 10, p. 749.

L'étude des hydrazones obtenues avec ces dernières nous a paru d'autant plus intéressante qu'en vertu d'un troisième brevet de Hoechst [1]) les *di*hydrazones résultant de la condensation des dihydrazinoanthraquinones et des mono et polyoxyaldéhydes ou cétones aromatiques teignent le coton, lorsqu'on les applique à la manière des colorants à cuve. Ce même brevet prétend, en outre, que les hydrazones qui ne contiennent pas de groupe hydroxyl dans le noyau benzénique de l'aldéhyde sont décomposées par l'action réductrice de l'hydrosulfite.

Comme il était pour le moins surprenant d'apprendre que les dihydrazones des oxyaldéhydes sont réfractaires à la scission réductrice, contrairement à certaines monohydrazones, nous avons préparé une série de ces dernières en employant des oxyaldéhydes. Nous les avons comparées aux α- et β-benzylidèneanthraquinonylhydrazones:

et nous avons essayé d'établir en même temps le rapport qui existe entre leur couleur et leur constitution.

Nous avons joint à cette étude, dans le même but, quelques autres hydrazones inconnues jusqu'à présent et obtenues par condensation avec des α-dicétones cycliques ou orthoquinones. Les hydrazones de ces dernières peuvent être aussi considérées comme des composés orthooxyazoïques.

En les envisageant comme telles, nous avons la possibilité de comparer, dans une certaine mesure, les groupes chromophores:

Nous pouvons en outre constater l'exaltation de leur influence sur la coloration, provoquée par la présence d'un groupe hydroxyl en ortho.

[1]) Brevet allemand N° 256761. Friedl., t. II, p. 584.

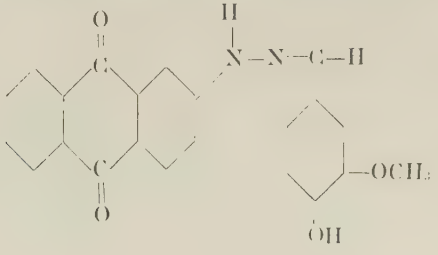
Préparation
des benzylidèneanthraquinonylhydrazones.

Ces hydrazones s'obtiennent très facilement en faisant réagir en quantités équimoléculaires les aldéhydes ou les cétones sur les hydrazines dans un milieu indifférent, tel que l'alcool, la pyridine, le nitrobenzène et en chauffant à reflux.

On peut aussi les préparer en dissolvant la quantité correspondante des sels alcalins des acides anthraquinonylhydrazino-disulfoniques et des aldéhydes ou cétones dans l'alcool aqueux 40 %. Dans ce dernier cas, on ajoute à la solution un volume égal d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à ébullition. L'acide chlorhydrique désulfone l'hydrazinosulfonate et déclanche la condensation. On obtient ainsi les hydrazones à l'état de produits floconneux, quelquefois cristallisés.

Etant donné le mode d'obtention uniforme de ces composés, nous nous bornerons à ne décrire, à titre d'exemples, que la préparation de quelques-uns d'entre eux.

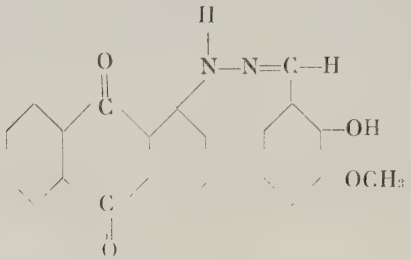
3-méthoxy-4-oxy-benzylidèneanthraquinonyl-β-hydrazone.



On dissout 1,5 gr. de vaniline et 2,4 gr. de β-hydrazinoanthraquinone dans 30 ccm³ de nitrobenzène et l'on chauffe au réfrigérant à reflux pendant une demi-heure. On obtient une solution rouge de laquelle le produit de réaction se sépare en refroidissant, sous forme de petits

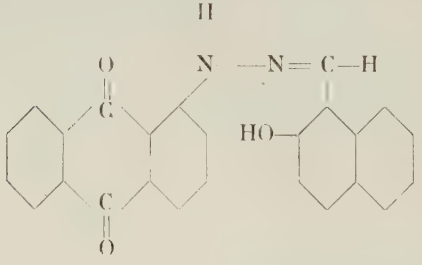
cristaux rouges. On purifie par recristallisations du nitrobenzène et on lave le produit au benzène. Il est fusible vers 305°.

3-méthoxy-2-oxy-benzylidèneanthraquinonyl-α-hydrazone.



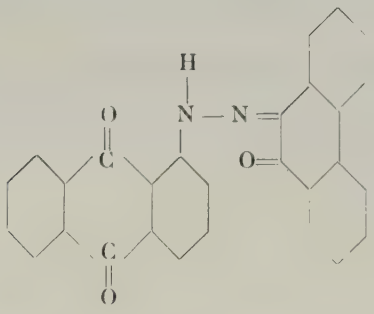
1,5 gr. d'ortho-vaniline et 4,4 gr. d'anthraquinonyl-α-hydrazinodisulfonate de sodium sont dissous dans 50 ccm³ d'alcool à 40 %. On ajoute à cette solution 50 ccm³ d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à ébullition pendant un quart d'heure. Il se sépare rapidement des flocons rouge-brun foncé que l'on recristallise du nitrobenzène à point de fusion constant. Ce produit fond à 242 243°.

2-oxy-naphtylidèneanthraquinonyl-α-hydrazone.



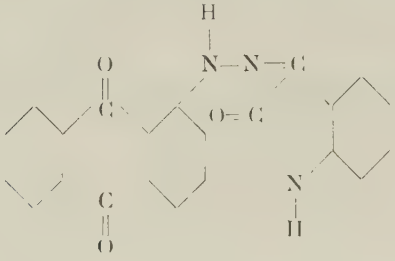
1,7 gr. de 2-oxy-1-naphtaldéhyde et 4,4 gr. d'anthraquinonyl-α-hydrazinodisulfonate de sodium sont traités comme décrit précédemment. On obtient des flocons violet-foncé, qui cristallisent du nitrobenzène en aiguilles noir-violet fusibles à 285 286°.

Anthraquinonyl-β-hydrazone de la phénanthrènequinone.



On chauffe à ébullition, au réfrigérant à reflux, pendant une demi-heure : 2 gr. de phénanthrènequinone et 2,75 gr. de chlorhydrate de β-hydrazinoanthraquinone dans 25 ccm³ de nitrobenzène. En refroidissant, le produit de réaction se sépare en cristaux orangés. On le purifie par recristallisations du nitrobenzène. Il fond > 300°.

Isatine b-anthraquinonyl α-hydrazone.



1,5 gr. d'isatine et 2,4 gr. d'α-hydrazinoanthraquinone sont chauffés pendant une demi-heure dans 45 ccm³ de nitrobenzène. Le composé qui se sépare en refroidissant est recristallisé du nitrobenzène. Il est fusible > 340°.

Les propriétés de ces composés sont mentionnées dans le tableau qui réunit toutes les hydrazones préparées.

Les analyses des corps nouveaux décrits dans le présent travail sont données à la page suivante.

Analyses. — Dosages d'azote.

Composé	Constitution	P. M.	Substance pesée en gr.	cem³ obtenus	temp. °	pression mm	trouvé	calculé
3 oxybenzylidèneanthraquinonyl α hydrazone	$C_{21}H_{14}O_3N_2$	342	0.2458	18.5	19.5	719	8.30	8.19
3 » » β »	»	»	0.2424	17.1	19.-	735	7.97	8.19
2- 3 — dioybenzylidèneanthraquinonyl α hydrazone	$C_{21}H_{14}O_4N_2$	358	0.2136	14.8	19.-	730	7.78	7.82
3 — 4 — » » α »	»	»	0.1774	12.5	19.-	724	7.84	7.82
3 — 4 — » » β »	»	»	0.1701	11.4	18.5	737	7.61	7.82
3 — méthoxy 2 — oxybenzylidèneanthraquinonyl α hydrazone	$C_{22}H_{16}O_4N_2$	372	0.2298	15.7	19.-	721	7.57	7.52
3 » 2 » » β »	»	»	0.1342	9.3	19.5	720	7.66	7.52
3 » 4 » » α »	»	»	0.2040	14.2	19.5	720	7.70	7.52
2 — 3 — diméthoxybenzylidèneanthraquinonyl α »	$C_{23}H_{18}O_4N_2$	386	0.2384	15.8	18.5	725	7.40	7.25
2 — 3 — » » β »	»	»	0.1508	10.-	19.5	725	7.38	7.25
2 — 3 — 4 trioxybenzylidèneanthraquinonyl α hydrazone	$C_{21}H_{14}O_5N_2$	374	0.1786	12.-	19.5	727	7.50	7.48
2 — 3 — 4 » » β »	»	»	0.2322	15.6	20.-	720	7.42	7.48
2 — oxy α naphtylidèneanthraquinonyl α »	$C_{25}H_{16}O_3N_2$	392	0.2306	14.4	19.5	730	7.00	7.14
2 » α » » β »	»	»	0.2536	16.-	19.5	720	6.97	7.14
4 méthoxy 3 oxy 1.5 dibenzylidèneanthraquinonyl α hydrazone	$C_{37}H_{24}O_6N_4$	620	0.2350	18 8	19.-	720	8.86	9.03
4 » 3 » 1.5 » » β »	»	»	0.3016	23.4	17.-	730	8.77	9.03
anthraquinonyl α hydrazone de la phénanthrènequinone	$C_{28}H_{16}O_3N_2$	428	0.2494	14.2	22.5	736	6.37	6.54
» β » » » » »	»	»	0.2950	16.5	14.5	727	6.36	6 54
» α » » l'acénaphtènequinone	$C_{26}H_{14}O_3N_2$	402	0.2370	14.8	15.5	723	7.03	6.94
» β » » » »	»	»	0.2764	17.-	21.-	738	6.93	6.94
isatine *b* anthraquinonyl α hydrazone	$C_{22}H_{13}O_3N_3$	367	0.2310	23.2	15.5	737	11.52	11.44
» *b* » β »	»	»	0.3581	37.1	21.-	733	11.60	11.44

Propriétés des benzylidèneanthraquinonyl-hydrazones.

Ces composés sont cristallins et puissamment colorés. Ils sont insolubles dans les solvants organiques habituels. Ils se dissolvent par contre très facilement à chaud dans la pyridine et dans le nitrobenzène.

L'acide sulfurique concentré les dissout avec une coloration caractéristique. Nous avons réuni ces colorations dans un tableau spécial. La couleur des solutions sulfuriques des α-hydrazones vire, par une addition d'acide borique, comme celle des dérivés correspondants mentionnés dans le brevet allemand N° 240520.

En remplaçant l'acide sulfurique concentré par de l'oléum, la coloration des α-hydrazones passe au bleu, celle des β au vert. Nous croyons devoir expliquer ce changement de couleur par l'hypothèse que nous avons émise à la même occasion pour les dérivés acylés des hydrazinoanthraquinones.

Ces dissolutions sulfuriques, diluées avec de l'eau, abandonnent les hydrazones à l'état floconneux. C'est dans cet état que nous avons comparé leurs colorations.

Coloration des oxybenzylidèneanthraquinonyl-hydrazones.

Benzylidèneanthraquinonylhydrazones. Le dérivé α est rouge-bleuté, son isomère β est rouge. Ce fait est en parfaite conformité avec les observations constatées jusqu'à présent chez tous les dérivés de l'anthraquinone.

Monoxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones. L'introduction d'un groupe OH en ortho du radical benzylidène ne provoque, pour ainsi dire, aucune exaltation de la couleur. Elle est par contre très prononcée, lorsque l'hydroxyl occupe les positions meta et para. Les hydrazones sont alors violet-rougeâtre à violet, celles contenant un radical OH en para sont plus violacées que celles dans lesquelles l'hydroxyl est substitué en meta.

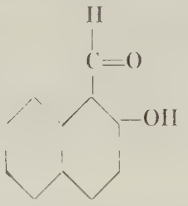
Dioxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones. Un second radical OH accentue encore cette exaltation : les

hydrazones dérivant des ortho meta, et meta para dioxybenzaldéhydes, sont violettes.

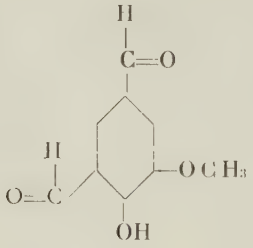
L'alcoylation d'un des groupes hydroxyls dégrade sensiblement la couleur vers le rouge, et la coloration des hydrazones obtenues aves des dioxyaldéhydes dans lesquelles les deux radicaux OH sont méthylés se rapproche de nouveau de celle des benzylidèneanthraquinonylhydrazones non-substituées.

Trioxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones. — Un troisième groupe OH dans le noyau benzénique, tel qu'il se présente par l'emploi de l'aldéhyde pyrogallique, fournit des hydrazones brun-rougeâtre.

Naphtylidèneanthraquinonylhydrazones et *dibenzylidèneanthraquinonylhydrazones.* L'augmentation du poids moléculaire, soit en employant des aldéhydes de la série du naphtalène, par exemple l'ortho oxy α naphtaldéhyde:



soit en employant des dialdéhydes comme la 3-méthoxy-4-oxy-1.5-dialdéhyde:



ne modifie guère la couleur des hydrazones: l'orthooxy-naphtylidèneanthraquinonyl-α-hydrazone est rouge-violet, son isomère β est rouge-sang. Les dibenzylidèneanthraquinonylhydrazones sont brun-violet pour les deux radicaux hydraziniques.

Il est intéressant de constater que certaines des β-hydrazones préparées donnent des dissolutions orangées

dans le nitrobenzène, desquelles elles se séparent sous forme de cristaux violets ou rouges.

Coloration des anthraquinonylhydrazones dérivant des α-dicétones et orthoquinones.

La couleur de ces composés varie de l'orangé au rouge, sans dépasser le rouge. Si nous comparons ces produits, — que l'on peut considérer comme des composés azoïques, — aux monooxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones les moins coloriées, par conséquent aux dérivés de l'orthooxybenzaldéhyde (aldéhyde salicylique), ces derniers sont légèrement plus colorés.

Cette constatation incite à supposer qu'il ne s'agit pas de composés azoïques et que les produits de condensation des hydrazinoanthraquinones avec les α-dicétones examinés sont de véritables hydrazones. Nous rappelons, à l'appui de cette thèse, que l'azobenzène:

$$C_6H_5 - N=N-C_6H_5$$

est rouge-orangé, alors que la benzylidènephénylhydrazone:

$$C_6H_5 - NH-N=CH-C_6H_5$$

est incolore [1]).

Propriétés tinctoriales des oxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones.

Les hydrazones que nous avons préparées sont insolubles dans l'eau et dans les dissolvants habituels, elles ne peuvent être appliquées que comme colorants à cuve.

Nous avons soumis, par conséquent, tous ces composés à une réduction alcaline. Nous avons employé:

pour 5 gr. de coton:

0,25 gr.	de colorant	
1 ccm³	de soude caustique à 30° Bé	125 ccm³ d'eau
10 ccm³	d'eau	
0,5 gr.	d'hydrosulfite de soude conc.	
3 gr.	de sulfate de soude calc.	

[1]) Ce composé, à l'état pur, est blanc; il se colore en rose au contact de l'air. Fischer. Annalen der Chemie, 190, p. 384.

Nous avons pris soin d'empâter d'abord les cristaux du colorant avec de l'eau à 40° et avec la soude caustique et d'ajouter, en remuant, l'hydrosulfite de soude. Au bout de cinq à dix minutes, entre 40 et 50°, tous ces colorants entrent en dissolution. Ces cuves ont été ensuite diluées avec de l'eau bouillie, c'est-à-dire exempte d'oxygène. Les liqueurs obtenues, qui constituent nos bains de teinture varient entre le rouge-orangé et le rouge-brun.

Pour nos essais comparatifs, le coton y fut immergé en opérant une fois à froid (20°) et, l'autre fois, entre 45°—50° afin d'établir si la température plus élevée provoque une décomposition. En variant ainsi la température, les nuances sont les mêmes dans les deux séries, tout en étant plus intenses en opérant de 45 à 50°. Au-dessus de 50°, les colorants subissent une décomposition considérable. Nous avons donc limité notre appréciation sur les échantillons teints entre 45—50° C.

En général, toutes les anthraquinonylhydrazones obtenues avec des aldéhydes teignent le coton.

Les dérivés les plus simples, comme la benzylidèneanthraquinonyl-α-hydrazone et son isomère β, donnent des nuances respectivement rose-violacé et rouge-brique. En comparant les teintes obtenues avec ces deux composés, on remarque déjà que la β-hydrazone donne une nuance plus intense que l'α.

Monooxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones. L'introduction d'un groupe hydroxyl exerce une influence considérable.

Le groupe OH en ortho, par rapport au radical benzylidène, accentue l'intensité de la coloration, mais ne modifie pas le ton de la nuance.

Cette accentuation est particulièrement prononcée dans les hydrazones obtenues avec les méta et para oxyaldéhydes. Elle est en outre accompagnée d'un changement de nuance. Ces hydrazones teignent en violet-brun. Les nuances des hydrazones contenant un groupe OH en para sont respectivement plus violacées que celles que donnent leurs isomères ayant l'hydroxyl en méta.

Polyoxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones. La présence d'un plus grand nombre d'hydroxyls contribue à augmenter considérablement l'intensité de la nuance des teintures. Ce changement est particulièrement net dans la série des oxybenzylidèneanthraquinonylhydrazones. La nuance passe, par exemple, du rouge-brique clair dans le dérivé de l'aldéhyde salicylique à un rouge-brun foncé dans le dérivé de la dioxyaldéhyde vicinal et à un brun foncé dans celui de l'aldéhyde pyrogallique pour les β-hydrazones. Les α-hydrazones correspondantes présentent des teintes plus claires et plus ou moins irrégulières.

En alcoylant l'un des hydroxyls dans les dérivés des dioxyaldéhydes, l'affinité des produits de réduction pour le coton est toujours considérable. La nuance des teintures est évidemment moins intense que celle des produits non-alcoylés.

Les hydrazones des dioxyaldéhydes où les deux hydroxyls sont alcoylés ne donnent pas de dissolutions avec la soude caustique et l'hydrosulfite de soude.

Les oxynaphtylidèneanthraquinonylhydrazones. Les hydrazones qui dérivent de l'ortho-oxy-α-naphtaldéhyde sont également réfractaires à la réduction alcaline.

Les α- et β-dibenzylidèneanthraquinonylhydrazones préparées se comportent exactement comme les monohydrazones correspondantes.

Il est surprenant de constater que les oxybenzylidèneanthraquinonyl-α-hydrazones, tout en étant plus puissamment colorées que leurs isomères β, donnent des nuances moins foncées que ces derniers.

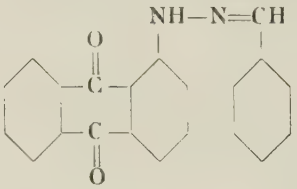
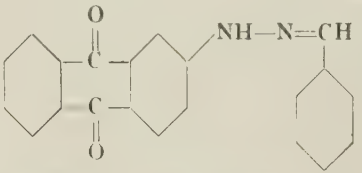
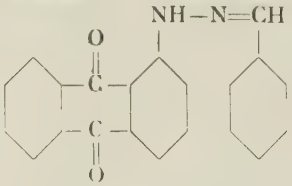
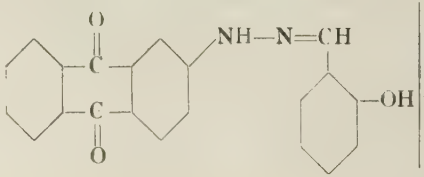
Nous avons essayé d'élucider la raison de cette différence. A juger la couleur des deux séries de produits en nature, ce sont les dérivés α qui devraient donc donner une teinture plus profonde. Quoique nous ayons pu récupérer après la réduction alcaline, des composés α par oxydation de la cuve, ils présentent cependant à l'état brut des points de fusion inférieurs et des colorations en général plus jaunâtres que les produits originaux.

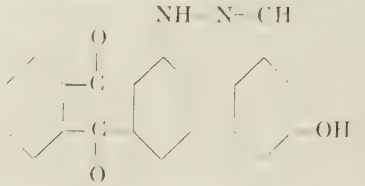
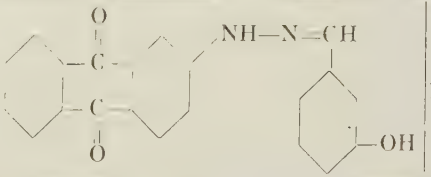
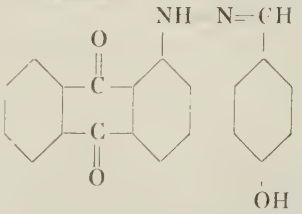
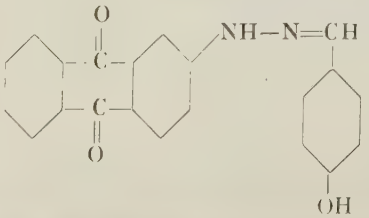
Nous croyons donc devoir attribuer la différence signalée à une décomposition partielle des oxybenzylidèneanthraquinonyl-α-hydrazones sous l'influence de la réduction alcaline. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la nuance du dérivé α n'est pas uniquement moins intense que celle du dérivé β, mais le produit récupéré est aussi différent du produit original en nature et séparé de la dissolution sulfurique.

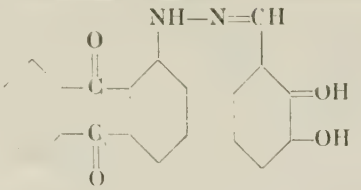
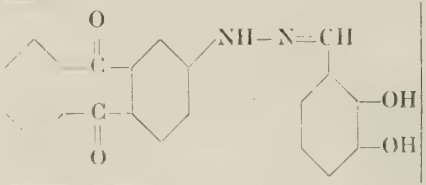
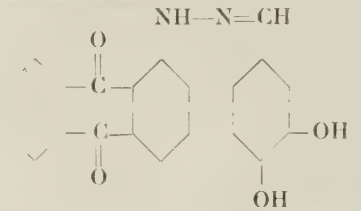
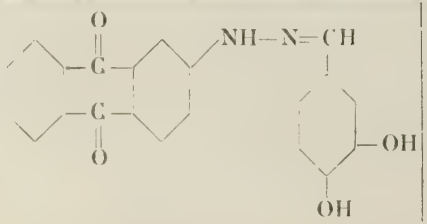
Anthraquinonylhydrazones dérivant d'α-dicétones ou orthoquinones. Ces composés donnent en général des teintures extrêmement claires, pour ne pas dire insignifiantes, sur le coton. Ils sont par conséquent dépourvus de propriétés tinctoriales pour cette fibre. Ces hydrazones teignent, par contre, puissamment la laine et y produisent des nuances rouges pour les dérivés α; jaune-orangé pour les β.

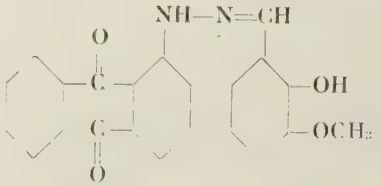
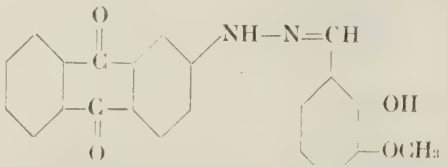
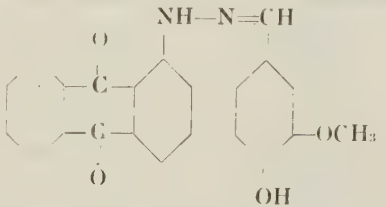
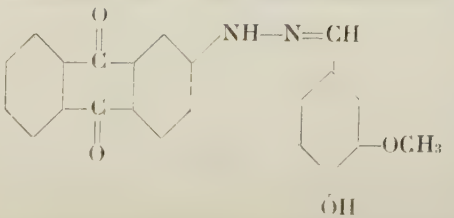
Tous ces résultats sont illustrés sur les deux tableaux ci-joints.

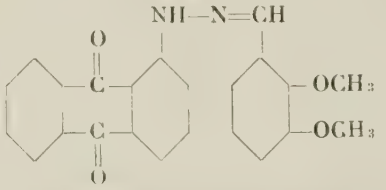
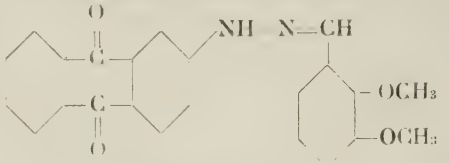
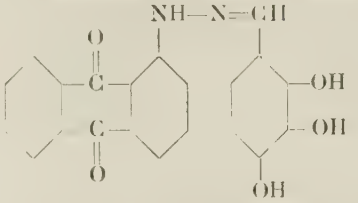
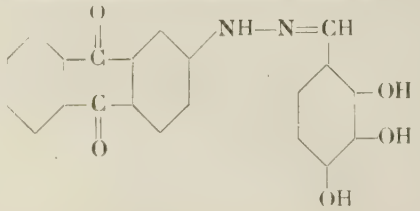
Benzylidèneanthraquinonylhydrazone.

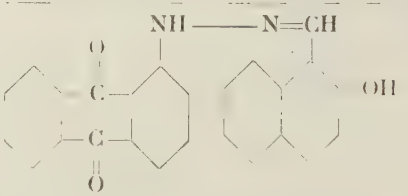
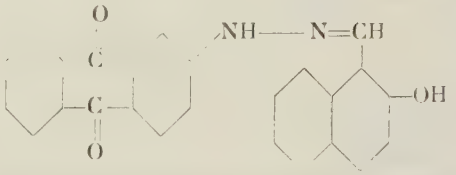
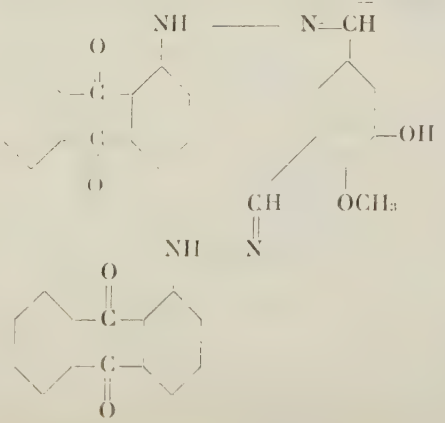
Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	214	rouge brun foncé	rouge foncé	rouge violacé	bleu	rouge bleuté	rouge violacé	rose violacé
	286	rouge foncé	rouge violacé	inaltéré	vert	rouge	orangé	rouge brique clair
	263	violet foncé	bordeaux	rouge violet	bleu	rouge foncé	rouge violacé	brun violet faible
	> 320	rouge	rouge violet	inaltéré	vert	rouge sang	orangé	rouge brique clair

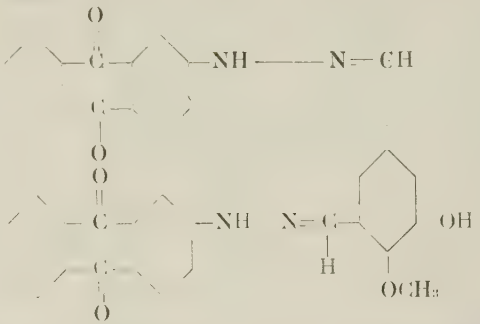
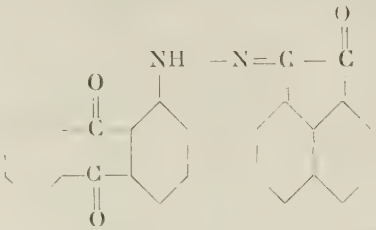
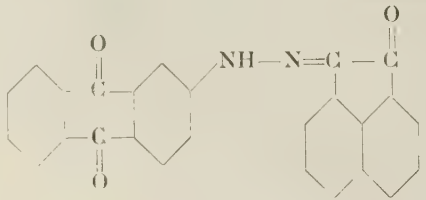
Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution ulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	258-260	violet foncé	rouge sang	rouge violacé	bleu	violet rougeâtre	rouge violacé	brun violet faible
	> 310	violet foncé	rouge violacé	inaltéré	vert	violet brunâtre	orangé	brun-rouge violacé
	276	violet foncé	grenat	rouge violet	bleu	violet	violet	violet-gris sale
	vers 292	violet foncé	rouge violet	inaltéré	vert	brun violet	rouge	violet brun

Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	258-260	brun-violet foncé	grenat	rouge violacé	bleu	violet	rouge violet	brun violet faible
	> 320	rouge brique	rouge violacé	inaltéré	vert	violet	orangé	rouge-brun foncé
	vers 298	violet foncé	grenat	rouge violet	bleu	violet	violet	violet-gris
	vers 302	violet foncé	rouge violet	inaltéré	vert	violet rougeâtre	rouge	violet-noir

Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	242-243	rouge brun foncé	grenat	rouge violacé	bleu	vieux rose	rouge violet	rose rouge
	vers 302	rouge brun	rouge violet	inaltéré	vert	rouge brunâtre	rouge orangé	rouge brunâtre
	237	violet foncé	grenat	rouge violet	bleu	violet	violet	violet-gris
	vers 305	rouge jaunâtre	rouge violet	inaltéré	vert	violet rougeâtre	rouge ponceau	violet rougeâtre

Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	215-216	violet	rouge grenat	rouge violacé	bleu	rouge violacé	rouge violacé	ne s'est laissé réduire que très incomplètement
	276	rouge	rouge violacé	inaltéré	vert	rouge brunâtre	orangé	ne s'est pas laissé réduire
	> 300	violet foncé	violet rougeâtre sale	rouge violet	bleu	brun rougeâtre	violet	brun-violacé
	> 320	violet foncé	rouge violet	inaltéré	vert	rouge brun	rouge	brun foncé

Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	285-286	violet foncé	brun violet	rouge violacé	bleu	rouge violet	rouge violacé	ne s'est laissé réduire que très incomplètement
	> 320	rouge bleuté	violet rougeâtre	inaltéré	vert	rouge sang	orangé	ne s'est pas laissé réduire
	> 320	violet foncé	rouge brique	rouge violacé	bleu	brun rougeâtre	rouge violet	brun

Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	> 320	brun violet foncé	rouge violet	inaltéré	vert	brun violet	orangé	brun foncé
	vers 330	brun jaunâtre	rouge brun	violet sale	gris violet	rouge brunâtre	orangé (peu soluble)	brun faible
	vers 350	orangé	bleu violacé	inaltéré	gris vert	orangé	jaune orangé (peu soluble)	orangé faible

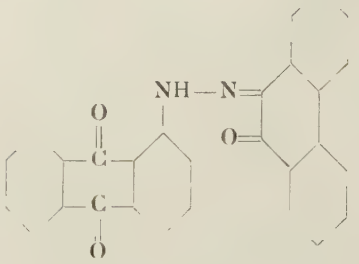
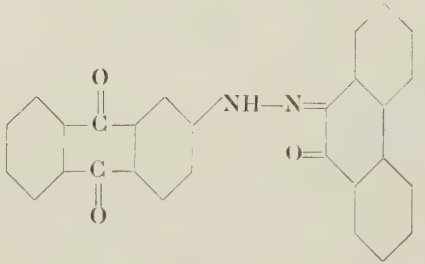
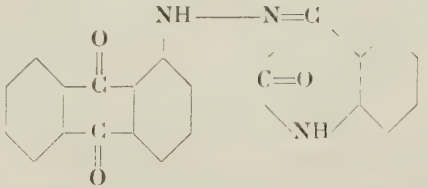
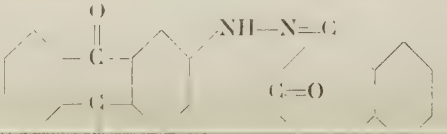
Constitution	P. F.	Couleur en substance	Coloration dans l'acide sulfurique 96 %	Solution sulfurique 96 % additionnée d'acide borique	Coloration dans l'oléum 20 %	Coloration des flocons obtenus par dilution de la solution sulfurique	Coloration dans la pyridine	Teinture sur coton
	295	rouge	violet	plus bleuâtre	rouge violet	rouge	orangé rougeâtre	orangé faible
	> 300	orangé	bleu	inaltéré	vert	rouge orangé	jaune orangé	jaune orangé faible
	> 340	rouge brun	brun	olive	vert	rouge orangé	orangé	orangé faible
	> 340	rouge orangé	bleu	inaltéré	vert jaunâtre	orangé	jaune orangé	orangé jaunâtre faible

Tableau des composés nouveaux

décrits dans le présent travail.

---

formyl-α-hydrazinoanthraquinone
acétyl-α- » »
benzoyl-α- » »
phtaloyl-α- » »
tétrachlorophtaloyl-α- » »

formyl-β-hydrazinoanthraquinone
acétyl-β- » »
benzoyl-β- » »
phtaloyl-β- » »
tétrachlorophtaloyl-β- » »

benzoylpyrazolanthrone.

3-oxy benzylidèneanthraquinonyl-α-hydrazone
2-3-dioxy » » »
3-4- » » » »
3-méthoxy-2-oxy » » »
2-3-diméthoxy » » »
2-3-4-trioxy » » »
2-oxy α-naphtylidèneanthraquinonyl-α-hydrazone
4-méthoxy-3-oxy 1.5-dibenzylidèneanthraquinonyl-α-hydrazone
anthraquinonyl-α-hydrazone de la phénanthrènequinone
» α- » de l'acénaphtènequinone
isatine-*b*-anthraquinonyl-α-hydrazone.

3-oxy benzylidèneanthraquinonyl-β-hydrazone
3-4-dioxy » » »
3-méthoxy-2-oxy » » »
2-3-diméthoxy » » »
2-3-4-trioxy » » »
2-oxy-α-naphtylidèneanthraquinonyl-β-hydrazone
4-méthoxy-3-oxy 1.5-dibenzylidèneanthraquinonyl-β'-hydrazone
anthraquinonyl-β-hydrazone de la phénanthrènequinone
» β- » de l'acénaphtènequinone
isatine-*b*-anthraquinonyl-β-hydrazone.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

Les Colloïdes électrolytiques.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 30 mai 1923.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES :

P. MULLER.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 1er juin 1923.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. CHARLÉTY.